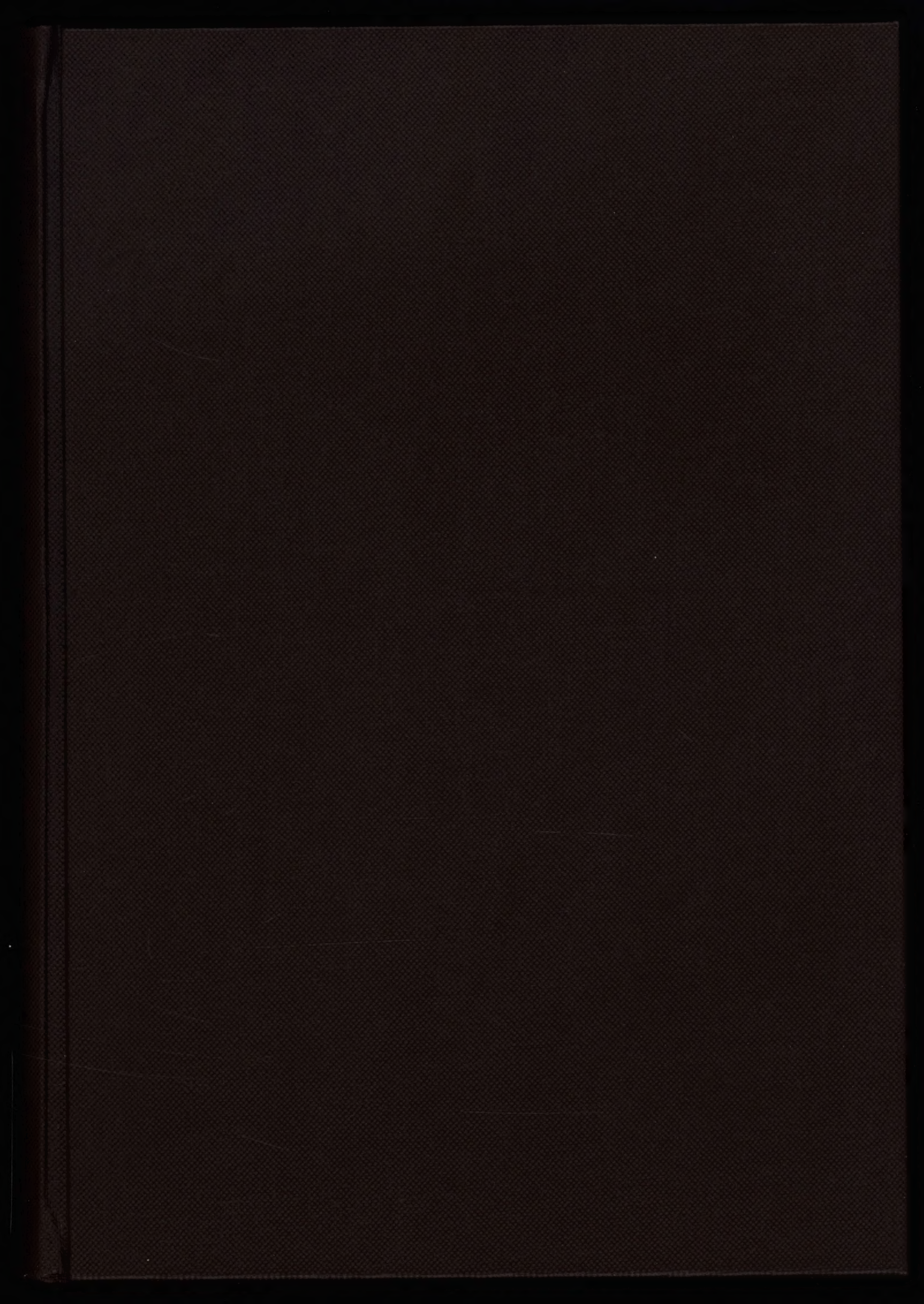


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe. — IIe PARTIE

SOIXANTE-TROISIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

63
1905

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME SOIXANTE-TROISIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1905

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe. — IIe PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIX[e] — II[e] PARTIE

Livraison 763 JUILLET Année 1905

SUR L'AUTOPHAGIE DE LA LEVURE

Par le D[r] Jean Effront

Quand on abandonne de la levure de bière dans l'eau distillée à la température de 30°, on constate que le poids de la levure diminue graduellement à la suite d'une dénutrition.

Les travaux de Béchamps, de Schutzenberger et de Destrem ont démontré que, parmi les produits de désassimilation des levures on retrouve l'acide carbonique, l'alcool, l'acide acétique, dérivés de l'hydrate de carbone ; on y retrouve aussi les leucines, tyrosine, sarkine, xanthine, histidine, arginine, lysine, acide aspartique produits de décomposition des matières protéiques.

Les phénomènes de l'autophagie de la levure ont été attribués longtemps à l'activité vitale des cellules.

Les progrès réalisés dans l'étude des enzymes permettent d'envisager la question à un autre point de vue et d'expliquer les phénomènes de dénutrition par l'action du même agent qui dans les conditions normales préside à l'assimilation.

La diastase accumulée dans les cellules pendant la vie normale continue à agir même en l'absence de matières nutritives et, par cette action, le contenu cellulaire se tranforme en substances de plus en plus simples.

La formation d'alcool, d'acide carbonique, d'acide acétique peut s'expliquer par la présence dans les cellules d'amylase et cytase, qui agissent sur le glycogène et la cellulose pour la transformer en sucre qui se dédouble ensuite par l'action de la zymase également présente dans la cellule.

L'endotryptase des levures agit de son côté sur les matières albuminoïdes pour aboutir aux leucines et autres produits de matières protéiques.

Les diastases agissent sur les matières protoplasmiques par leur affinité particulière et la dénutrition peut se produire en dehors de toute intervention de la cellule d'autant plus, que tous les enzymes, agissant pendant cette période, se trouvent déjà formés dans la cellule avant que le manque de nourriture se déclare.

L'autophagie peut donc apparaître comme une suite naturelle des réactions chimiques qui doivent forcément se produire si elles ne sont pas entravées par des conditions de milieu spéciales défavorables à l'action diastasique.

Si on adopte cette manière de voir, on devra admettre que les phénomènes d'autophagie doivent changer radicalement avec les conditions physiques et chimiques du milieu.

L'agent favorable à l'action d'une diastase agissant dans l'autophagie doit changer la marche générale de la réaction, et augmenter sensiblement certains produits, tandis que les conditions défavorables à l'action d'une autre diastase agissant, produiraient un effet contraire qui se manifesterait par la diminution ou même l'absence complète de certains produits de la dénutrition normale.

Dans le présent travail, nous allons exposer quelques expériences faites dans cette direction.

Dans le premier chapitre, nous exposerons une série d'essais sur l'autophagie dans les conditions normales ; dans le chapitre suivant, la dénutrition sera étudiée dans des conditions spéciales, conditions dans lesquelles l'action diastasique se trouve entravée ; dans le dernier chapitre, on trouvera un tableau comparatif montrant l'influence des conditions de milieu sur la marche de la dénutrition.

CHAPITRE I

LA DÉNUTRITION DES LEVURES EN PRÉSENCE DE L'EAU

Pour cette expérience, nous avons employé la levure pure, exempte de ferment, lavée à différentes reprises dans l'eau distillée et pressée ensuite.

500 grammes de levure en pâte et dilués dans 230 centimètres cubes d'eau.

Le mélange est abandonné à la température de 30° dans des flacons munis de tubes de dégagement.

On fait, en même temps, et avec la même levure, quatre essais A, B, C, D.

L'expérience A est interrompue dès le début ; après 24 heures, on analyse le contenu du flacon B et les 2 essais suivants sont interrompus après cinq et dix jours.

Pour la détermination des matières sèches, et de l'azote de la levure, on prélève une certaine quantité de liquide ; on filtre dans le vide et on lave le filtre ensuite à cinq reprises différentes avec de l'eau froide.

Le résultat de l'analyse des quatre séries se trouve résumé dans le tableau suivant :

Nos	500 grammes de levure 230 centimètres cubes d'eau	A Au début	B après 24 heures	C après 5 jours	D après 10 jours
1	Poids des liquides en grammes	730	—	—	694,6
2	Volume des liquides en centimètres cubes . .	673	—	—	664
3	Matières sèches dans les liquides filtrés. (gr.).	0	—	—	71,80
4	Matières sèches des levures. . . (grammes).	124,45	—	—	16,05
5	Densités des liquides filtrés	0	1,0024	1,0092	1,0425
6	Matières sèches totales des liquides non filtrés . . . . (gr.).	124,45	—	—	87,85
7	Azote total des levures . . . . (grammes).	11,2	—	—	1,64
8	Teneur en azote des liquides filtrés °/₀ (mgr.).	0	39	140	1,420
9	Azote total des liquides filtrés. . (grammes).	0	—	—	9,21
10	Azote dans 100 grammes de levure sèche . .	9,07	—	—	10,21
11	Cendres dans 100 grammes de levure sèche. .	5,11	—	—	2,49
12	Teneur totale en alcool (grammes)	0	—	—	4
13	Liqueur de Fehling	—	+ +	+	—

Dans les essais B et C, le volume des liquides est augmenté considérablement à la suite du dégagement d'acide carbonique. Après cinq jours la mousse disparaît ; après dix jours, le dégagement d'acide carbonique se trouve arrêté.

La rubrique 13, *liqueur Fehling* nous indique qu'après 24 heures, les liquides filtrés se montrent riches en sucre et que la quantité de sucre diminue ensuite graduellement.

La diastase saccharifiante entre la première en jeu ; le sucre formé se trouve ensuite transformé par la zymase.

Mais, parallèlement avec la formation d'alcool, il se produit aussi une oxydation.

La rubrique : *poids des liquides* nous montre qu'en dix jours il se produit une différence en poids allant de 730 à 694,6, soit une perte de 35,4 gr.

En admettant que l'acide carbonique provienne du dédoublement du sucre en acide carbonique et alcool, le poids de l'alcool dans le liquide D devrait être à peu près égal au poids de l'acide carbonique dégagé. On devrait trouver environ 35 grammes d'alcool ; au lieu de cela on n'en trouve que 4.

La disproportion entre l'alcool et l'acide carbonique peut être interprêtée de différentes manières. On peut admettre que les molécules de sucre se dédoublent en alcool et en acide carbo-

nique et que l'alcool formé est ensuite consommé par une oxydation. On peut admettre encore que l'excès d'acide carbonique peut provenir directement, soit de l'hydrate de carbone, soit de matières protéiques. Mais, dans toutes les hypothèses, on doit admettre l'action d'un ferment oxydant qui, comme nous l'avons démontré antérieurement (1), se trouve réellement dans les levures fraîches et provoque dans certaines conditions des oxydations très énergiques, suivies d'un dégagement très abondant d'acide carbonique.

Les données analytiques de la série D démontrent que la levure a subi une dénutrition excessivement profonde. Au début nous avions 500 grammes de levure ; cette levure contenait 124,5 gr. de matières sèches. En décomptant 70 grammes pour les matières protéiques d'après l'azote trouvé et 6,3 gr. pour les cendres, on arrive à 48,15 gr. pour la teneur des levures en hydrate de carbone, et matières grasses, après dix jours de dénutrition, on trouve seulement dans la levure 16,05 gr. de matières sèches, 1,64 gr. d'azote et 0,4 gr. de cendres. En retranchant les matières protéiques et les cendres, nous aboutissons au chiffre 5,35 qui représente l'hydrate de carbone et les matières grasses restées dans la levure. La levure a donc perdu 90 °/0 de matières non azotées. Les pertes des levures en azote se montrent aussi très considérables :

Dans la série A nous trouvons dans les levures 11,2 gr. d'azote, tandis que dans la série D la teneur est de 1,64, La levure a donc perdu 85 °/0 de son azote.

L'endotrypsine des levures a produit une dégradation très profonde de la molécule protéique, comme il résulte de l'analyse suivante des moûts filtrés provenant de la série D.

Azote total des liquides	1,42	100
Azote coagulable (albumine, etc.)	0,041	2,8
Azote à l'état d'albumose (précipité par le sulfate de zinc)	0,082	5,7
Peptone, etc. (précipité par l'acide phosphotungstique)	0,708	49,8
Amide (azote non précipité par l'acide phosphotungstique)	0,589	41,4

L'analyse microscopique des levures montre que dans la première phase de l'autophagie (séries B et C) les cellules deviennent de plus en plus transparentes et les vacuoles diminuent graduellement ; avec la levure D on ne distingue plus les cellules dans le microscope ; on voit de petits ronds plus ou moins réguliers, qui sont le résultat d'une contraction des cellules vidées presque complètement. Le cliché photographique donne des espèces de granulations ressortant très clairement sur un fond de lignes brisées rappelant un peu les filaments microbiens qu'on verrait au microscope sans être tout à fait dans le champ optique. Le contour de ces cellules contractées apparaît sombre. Le centre est plus ou moins clair, mais on ne distingue rien dans l'intérieur, même avec le plus fort grossissement.

Pour étudier l'influence de la dénutrition sur le pouvoir ferment des levures, on introduit 10 grammes de levure filtrée et lavée provenant des séries A, B et C dans 400 centimètres cubes de moût stérilisé ayant une densité de 18 Baling. L'activité des levures se mesure d'après l'atténuation.

	Après			
Levure	5 heures	12 heures	48 heures	8 jours
A	13,1 Bal.	5,9	4,2	3,1
B	16,5 »	7	5	4,1
C	18 »	16,1	5,6	4
D	18 »	18	18	18

Au fur et à mesure que la dénutrition avance, le pouvoir ferment s'affaiblit. La levure A s'atténue de 18 à 13,1 soit une différence de 4,9 dans les cinq premières heures. La levure B accuse une atténuation de 1,5 dans le même temps, tandis que la levure C pour arriver au même point exige douze heures. La levure D n'est pas entrée en fermentation, même après huit jours.

CHAPITRE II

DE L'AUTOPHAGIE DES LEVURES EN PRÉSENCE DE L'ALCOOL

Pour obtenir une variation dans la marche de la dénutrition, nous nous sommes appliqués à rechercher les conditions dans lesquelles on entrave le travail diastasique des levures. Les essais faits dans cette voie nous ont démontré que les solutions alcooliques additionnées d'une

(1) EFFRONT. — *Action de l'oxygène sur les levures de bière,* Comptes Rendus, **1893**, 326.

faible dose d'acide fluorhydrique se montrent très défavorables à l'action de l'amylase ainsi qu'à celle de la symase, tandis que la trypsine ne se trouve pas influencée. En conservant les levures dans ce milieu, on devrait s'attendre à une marche de dénutrition au détriment de la matière azotée sans perte en hydrate de carbone. Les essais ont été conduits dans les mêmes conditions et avec les mêmes levures qu'au chapitre I[er]. La quantité de levure employée est de 500 grammes pour chaque essai, Pour diluer les levures, on a employé 230 centimètres cubes de liquide dont voici la composition :

Eau	187	centimètres cubes
Alcool à 95o	42	»
Acide fluorhydrique à 60 °/0	1	»

Les essais ont été commencés en 1902 et continués pendant trente mois. Dans le tableau qui suit, on trouvera enregistrée l'analyse après vingt-quatre heures, cinq jours, dix jours et trente mois.

Nos	500 grammes de levure	A Au début	B Après 24 heures	C Après 5 jours	D Après 10 jours	E Après 30 mois
1	Poids du liquide en grammes	730	—	—	729,7	729,6
2	Volume du liquide en centimètres cubes	673	—	—	673	673
3	Matières sèches dans le liquide filtré. (grammes).	0	—	—	84,24	86,3
4	Densité du liquide filtré	0	1,0016	1,0392	1,0418	1,05
5	Matières sèches de la levure. . . . (grammes).	124,45	—	—	39,57	37
6	Matières sèches totales des liquides non filtrés. (gr.).	124,45	—	—	123,79	123,3
7	Azote total des levures . . . . . (grammes).	11,2	—	—	1,21	0,851
8	Teneur azote des liquides filtrés, mill. °/0 de liquide.	0	72	1,350	1,550	1,570
9	Azote total du liquide filtré . . . . (grammes).	0	—	—	9,807	10,01
10	Azote dans 100 grammes de levure sèche . (gr.).	9,07	—	3,81	3,07	2,3
11	Cendres dans 100 grammes de levure sèche. (gr).	5,11	—	—	2,06	2,108
12	Teneur totale en alcool du liquide	40,9	—	—	41	40,3
13	Solution de Fehling	—	—	—	—	—

Pendant toute la durée de l'expérience, on n'a pu observer aucun dégagement de gaz. Après vingt-quatre heures, il se produit un dépôt de levure et le liquide surnageant est d'une couleur foncée et reste complètement limpide. Au début, le poids du liquide est de 730 grammes ; après trente mois, on retrouve 729,6. La rubrique 6.E, matière sèche totale des liquides non filtrés montre un manque de poids (1,15 gr.) très peu considérable surtout si on le compare avec le chiffre obtenu dans le chapitre précédent. L'essai avec la liqueur de Fehling montre l'absence de sucre réducteur dans toutes les phases de la dénutrition. D'après les chiffres obtenus sous la rubrique 12, on peut conclure qu'il n'y a pas eu de fermentation alcoolique. Les rubriques de 4 à 8 nous montrent que la dénutrition a marché avec une grande rapidité. La densité des liquides et leur teneur en azote, après vingt-quatre heures et après cinq jours, sont supérieures à celles qui ont été observées dans l'autophagie en présence de l'eau. La dénutrition se fait donc surtout aux dépens des matières protéiques et la teneur en azote des levures est descendue de 11,2 à 1,11 après dix jours et à 0,831 après trente mois. L'analyse des liquides filtrés (E) au point de vue de la répartition de l'azote nous a donné les chiffres suivants :

Azote total des liquides	1,59	100
Albumine	0	0
Albumose	0,039	2,4
Peptone.	0,621	39,5
Amine	0,91	57,9

La levure conservée pendant dix jours en présence de l'alcool et de l'eau, présente un tout autre aspect que la levure conservée dans l'eau seulement.

Les cellules des levures sont ici parfaitement intactes ; leur grandeur a un peu diminué et la chose qui frappe surtout dans ces levures c'est la présence de points brillants qui se retrouvent avec une régularité parfaite dans chaque cellule, et se dessinent très bien sur les clichés photographiques. Leur nombre varie de 1 à 3 avec la prédominance de 2. L'enveloppe des cellules est très fine ; quant à leur forme, en général, les cellules sont fort peu allongées, tout au plus ovales.

Les levures conservées pendant trente mois (E) conservent les mêmes caractères que les levures D. Au microscope, on distingue nettement que les cellules ont gardé leur forme et caractères primitifs ; la membrane toutefois est devenue beaucoup plus mince et transparente, au point qu'il est difficile d'obtenir une épreuve photographique convenable ; cependant on voit nettement les cellules et on distingue à l'intérieur des granulations aux bords sombres et ici aussi ces points sont le plus souvent au nombre de deux.

L'absence de substances coagulables, la faible proportion d'albumose et la forte teneur du liquide en amine correspondent à un travail trypsique très énergique et prolongé.

La dénutrition ayant abaissé considérablement la teneur en azote des levures, il était intéressant de constater jusqu'à quel point ces levures ont conservé leur pouvoir fermentescible. A cette fin, 10 grammes de levure de chaque série sont introduits dans 200 centimètres cubes de moût de malt stérilisé et on abandonne le mélange à 30°. La densité du moût est de 18 Baling. Dans le tableau suivant on peut en suivre l'atténuation après un jour, deux jours, douze jours.

Levure	Teneur en azote levure sèche	Densité après 1 jour	Densité après 2 jours	Densité après 10 jours
A	9,07	4,9	4,2	—
B	—	8	3,6	—
C	3,81	10	5,6	—
D	3,07	18	17,9	5,4
E	2,3	18	18	9,6

Les chiffres de la rubrique B nous montrent que le séjour des levures dans une solution alcoolique pendant 24 heures affaiblit un peu leur pouvoir ferment.

Avec les levures fraîches (A) on obtient en 24 heures une chute allant de 18 à 4,9 Balling, tandis qu'après un séjour dans la solution alcoolique cette même levure donne une chute de 18 à 8. L'affaiblissement du pouvoir ferment est du reste passager : le second jour de fermentation la levure devient plus active et on arrive à 3,6 Balling de chute, tandis que la levure (A) n'arrive qu'à 4,2.

Le séjour des levures (C) dans la solution alcoolique pendant 5 jours produit aussi un retard manifeste dans les fermentations, au moins dans les premières 24 heures, mais après ce temps la fermentation devient très active et après 48 heures on arrive à une densité de 5,6 Balling.

Le séjour des levures (D) dans la solution alcoolique pendant 4 jours n'en a pas non plus détruit le pouvoir ferment, car la fermentation se déclare après 48 heures et l'examen microscopique dévoile un commencement de bourgeonnement.

Après 30 mois de séjour dans la solution alcoolique (E) la fermentation ne se déclare qu'après 7 ou 8 jours.

L'atténuation obtenue dans les levures D et E démontre que la dénutrition n'amène pas la mort dans toutes les cellules. La levure D reste dans le liquide nutritif pendant quatre jours sans que la fermentation se déclare. Les observations microscopiques et surtout les clichés photographiques révèlent de grands changements dans la structure des cellules. Les cellules épuisées se remplissent graduellement pendant ces quatre jours et augmentent sensiblement de volume. A l'intérieur apparaissent des vacuoles et les points transparents caractéristiques de la dénutrition disparaissent complètement. Dans cette phase de transformation, les levures ne bourgeonnent pas encore et l'analyse a relevé une teneur en azote de 6,2. Etant donné qu'au moment de l'analyse, toutes les cellules des levures ne se trouvent pas encore régénérées, l'absorption d'azote est encore de beaucoup supérieure au chiffre de l'analyse.

Ces observations démontrent que les phénomènes de fermentation et de nutrition ne marchent pas parallèlement et que dans certains cas on a pu les observer séparément.

CHAPITRE III

Sur la marche comparative de la dénutrition d'après les conditions de milieu

Dans le chapitre précédent, nous avons assisté à la dénutrition des levures dans deux conditions différentes ; d'abord en présence de l'eau, ensuite en présence de l'eau et de l'alcool additionné d'acide fluorhydrique.

La marche de la dénutrition des levures est toute différente dans les 2 cas et, cette différence se marque tout particulièrement quand on compare les pertes subies par les levures en matières azotées et en hydrates de carbone. Dans le tableau qui suit, on trouve le $^0/_0$ des substances présentes dans la levure après sa dénutrition.

	A Levure : 10 jours dans l'eau	B 10 jours dans solution alcool	C 30 mois dans solution alcool
Sur 100, matière sèche, il reste dans la levure . . .	12,8	31,8	29,7
Sur 100, matière albuminoïde » . . .	14,6	10,8	7,59
Sur 100, hydrate de carbone » . . .	11.2	64,3	64,4
Sur 100, de cendres » . . .	6,25	10	22,2

Sur 100 parties d'hydrate de carbone contenues dans la levure, il en reste encore après dix jours de dénutrition dans la solution alcoolique 64,3, tandis que dans la levure conservée dans l'eau, on ne retrouve que 11,2 p. d'hydrate de carbone sur 100 parties présentes avant la dénutrition.

L'influence des conditions de milieu se manifeste aussi sur les matières albuminoïdes et les cendres. Sur 100 de matières albuminoïdes, il en reste 10,8 dans la levure B, tandis que la levure A en garde 14,6. Sur 100 parties de cendres d'avant la dénutrition, on en retrouve après dix jours (A) 6,25, tandis que dans la série B il en reste 10. Dans la levure conservée en présence de l'eau, la dénutrition se fait surtout au détriment de l'hydrate de carbone tandis qu'en présence de l'alcool, la dénutrition se fait aux dépens des substances protéiques. Cette conclusion se trouve confirmée quand on compare les levures B et C. Les hydrates de carbone varient dans ces deux levures entre 64,4 et 64,3. La conservation de l'hydrate de carbone dans la levure B se trouve en rapport direct avec le fait que le milieu alcoolique est défavorable à l'action des diastases agissant sur l'hydrate de carbone. Seule, la diastase agissant sur les matières protéiques peut produire le maximum d'effet. Dans la série A l'hydrate de carbone a été solubilisé, saccharifié, fermenté et oxydé, tandis que dans la série B et la série C les hydrates de carbone ont été solubilisés beaucoup moins fort et n'ont subi ni saccharification, ni fermentation, ni oxydation.

Les changements provoqués dans la composition des levures par la dénutrition se trouvent enregistrés dans le tableau suivant qui nous donne l'analyse des levures à différentes phases de dénutrition :

	Levure fraîche	Levure conservée pendant 10 jours dans l'eau	Levure conservée dans solution acoolique	Levure conservée pendant 30 mois
Matières protéiques $^0/_0$	56,3	65,40	19,10	14,37
Hydrates de carbone et graisses $^0/_0$.	38,60	33,60	18,6	83,60
Cendres $^0/_0$.	5,11	2,49	2,6	2,1

Les levures conservées dans l'eau pendant dix jours se montrent très riches en matières protéiques. Elles accusent une teneur en hydrates de carbone peu différente de celle des levures fraîches. L'analyse microscopique, ainsi que les essais de fermentation, ont démontré que ces levures sont mortes. Les levures conservées dans l'alcool diffèrent également d'après leur composition des levures fraîches. La teneur en matières protéiques est réduite considérablement ; toutefois il est à remarquer que la dénutrition n'a pas amené la destruction des cellules. Après trente mois, les levures introduites dans un milieu nutritif ont encore fourni des cellules aptes à se développer, quoique le nombre de ces dernières fût très minime.

Dans les levures conservées douze et quinze mois dans les mêmes conditions, on a encore trouvé une proportion de cellules vivantes assez considérable.

Dans le courant du présent travail, nous avons eu l'occasion de constater la présence d'aldéhyde formique et d alcool amylique parmi les produits de l'autophagie des levures. Cette constatation a été faite sur les levures conservées dans l'eau additionnée d'alcool. La présence d'aldéhyde a été constatée à l'aide de diméthylaniline et par le bioxyde de plomb, d'après la méthode de Trillat [1]. Le dosage quantitatif a été fait à l'aide du nitrate d'argent en présence de chlorate de potasse d'après Gritzner [2].

Pour le dosage on a distillé 600 centimètres cubes de liquide environ, 500 grammes de levure; la quantité d'aldéhyde trouvé a été :

	Aldéhyde (milligrammes)
Levures conservées pendant 5 jours	0
» » 10 »	25
» » 50 »	28
» » 6 mois	37
» » 12 »	30

Dans les levures macérées dans l'eau, nous avons aussi constaté la présence d'aldéhyde; bien qu'en quantité moindre, mais il y a lieu d'admettre que l'aldéhyde se produit aussi bien ici que dans les levures traitées à l'alcool. L'aldéhyde formé est probablement détruit par les cellules [3].

Pendant l'autophagie, on remarque une plus grande régularité dans la formation d'alcool amylique que dans celle d'aldéhyde formique.

Les levures conservées dans les solutions d'alcool pendant trente jours, fournissent un distillat très limpide dépourvu de gouttelettes.

Les levures conservées pendant huit mois donnent un distillat contenant des traces d'alcool supérieur. La quantité en est ensuite augmentée avec la durée de la conservation. En distillant deux litres de levure conservée pendant deux ans, nous avons recueilli 8 centimètres cubes dont la plus grande partie passe entre 130 et 133.

La formation d'alcool amylique coïncide avec le moment où les matières azotées se trouvent transformées en leucines et tyrosine, et il semble évident que l'alcool amylique formé provient du dédoublement des leucines en carbonate d'ammoniaque et alcool amylique.

Conclusion

I. — L'autophagie de la levure se produit en dehors de l'intervention des cellules par la diastase emmaganisé avant l'inanition.

II. — En présence de l'eau, la dénutrition se porte surtout sur les hydrates de carbone des levures.

III. — En présence de l'eau additionnée d'une faible dose d'alcool, l'inanition se fait de préférence aux dépens des matières albuminoïdes.

IV. — La dénutrition azotée peut être poussée très loin sans que les cellules perdent leur pouvoir fermentescible; la dénutrition des hydrates de carbone amène au contraire très rapidement la mort des cellules.

V. — Parmi les produits de l'autophagie des levures, on retrouve de faibles quantités d'aldéhyde formique et d'alcool amylique.

---

(1) Trillat. — *Oxydation des alcools*. Paris **1902**.
(2) Gritzner. — *Arch. de pharm.*, CCXXXIV, p. 634.
(3) Effront. — Sur la destruction de l'aldéhyde formique par les levures de bière. *Monit. scient.*, **1905**, p. 21.

SUR LA PRÉTENDUE REPRODUCTION ARTIFICIELLE DU DIAMANT

Par **M. Ch. Combes.**

Dans un précédent article (1), j'ai discuté les théories et les conclusions de M. Moissan relatives à sa prétendue reproduction du diamant en développant les arguments suivants :

I. — (*a*) Dans les expériences de M. Moissan il n'y a pas de pression quel que soit le signe du changement de volume de la fonte de fer au moment de son passage à l'état solide.

(*b*) La fonte n'augmente pas de volume au moment de la solidification.

II. — Les cristaux obtenus ne peuvent être considérés comme du diamant :

(*a*) Ni par suite des analyses données par l'auteur ;

(*b*) Ni d'après l'examen de leurs propriétés optiques.

Les deux dernières notes du même auteur : « Sur l'augmentation de volume de la fonte liquide, saturée de carbone au four électrique, au moment de la solidification (2) » et « sur quelques expériences nouvelles relatives à la préparation du diamant (3) », n'ont que l'apparence d'une réfutation et, en réalité, ne répondent nullement à mes arguments. Mais l'incohérence de la rédaction de ces notes et les contradictions multiples dont elles sont parsemées sont de nature à obscurcir le sujet et à jeter le trouble dans l'esprit du lecteur, c'est pourquoi je crois devoir reprendre dans la discussion quelques-uns des arguments déjà produits, en suivant la classification indiquée ci-dessus ; pour le reste je renvoie le lecteur à ma précédente note.

I. — (*a*) *Dans les expériences de M. Moissan il n'y a pas de pression quel que soit le signe de changement de volume de la fonte au moment de la solidification.*

M. Moissan insiste pour ainsi dire à chaque page de ses mémoires sur le rôle de la pression, et d'une *énorme* pression (4). Pour lui, c'est le point capital, si ses devanciers n'ont pas réussi, dit-il, c'est parce qu'ils *ont méconnu* le rôle de la pression. C'est par ce raisonnement qu'il élimine les expériences de Marsden, qui, avant lui, avait dissous du carbone dans l'argent à haute température et obtenu par refroidissement les mêmes produits (5).

Au début de sa première note (6), M. Moissan semble abandonner d'abord la théorie de la pression, mais il y revient ensuite en l'étayant par de nouvelles considérations sur le *dégagement de gaz pendant la solidification*, et les circonstances du refroidissement.

Il convient de signaler, dès à présent, que le dégagement des gaz ne peut créer une forte pression, la pression empêche le dégagement.

La présence de soufflures, que nous voyons dans les culots de M. Moissan, si petites qu'elles soient est incompatible avec l'existence de toute pression notable.

Quant à qui cette proviendrait d'une expansion de métal se solidifiant, c'est une pure illusion. Cette question a déjà été traitée dans le *Moniteur scientifique*, par M. G. Friedel (7), qui l'a soumise à une analyse rigoureuse ; voici les points principaux de son argumentation :

« *Il est à remarquer d'abord que si réellement la première croûte consolidée avait à s'opposer à une expansion du liquide interne, cette croûte, mince au début, ne résisterait pas. Elle se fendrait et laisserait échapper le liquide* ».

C'est précisément ce qui arrive dans le cas des culots de M, Moissan. Quand il y a un dégagement de gaz, un peu notable, la croûte se brise et il y a expansion à l'extérieur d'une portion de la matière.

Il n'y a d'ailleurs qu'à jeter les yeux sur la figure 1, fac-simile de celle que M. Moissan donne comme exemple (8), pour voir que le volume du jet de métal expulsé est hors de toute proportion avec ce que l'on peut attendre du changement de volume du lingot et doit être attribué à toute autre cause.

« *Mais il y a plus encore : si cette même expansion existe, elle ne prouve nullement que l'intérieur du culot soit le siège d'une pression. Admettons que la fonte se dilate réellement par solidification et ne considérons pour le moment que l'effet de cette expansion brusque, en faisant abstraction des dilatations ou contractions qui se produisent à des températures autres que le point de fusion. Supposons une masse de fonte liquide sans enveloppe, une goutte liquide, si l'on veut, et sphérique pour simplifier le langage. On la projette dans l'eau. Dès que la surface de cette sphère sera arrivée à la température de solidification du métal, elle se solidifiera et, en même temps, elle augmentera subitement de volume, laissant ainsi entre cette première enveloppe solide et le noyau liquide, un vide qui sera comblé, peu à peu, par le métal à mesure que les couches concentriques successives se solidifient. Si l'on suppose que le*

(1) *Moniteur Quesneville,* novembre **1903**.— (2) *C R.*, 23 janvier **1905**.— (3) *C.R.*, 30 janvier **1905**.
(4) H. Moissan.— *Ann. Chim. et phys.*, 7e série, t. VIII, p. 522.— H. Moissan.— *Agenda du chimiste*, **1894**.— H. Moissan.— *Recherches sur les différentes variétés du carbone*, p. 70.— (5) Marsden.— *Chem. society*, t. XL, p. 682 et *Proc. Roy society*, Edimburg, t. II, p. 474. — *Mon. Quesn.*, novembre **1903**, p. 786. — (6) *C. R.*, 23 janvier **1905**, p. 185. — (7) *Mon. Quesneville*, **1901**, p. 236.
(8) *C. R.*, 23 janvier **1905**.

noyau liquide reste sphérique et concentrique à l'enveloppe solide, le vide existant à chaque instant aura, du fait de l'expansion, une largeur proportionnelle au rayon du noyau liquide restant. Il sera nul à la fin de la solidification. Ainsi l'expansion brusque au moment de la solidification est incapable, dans le cas d'uue masse de fonte libre, de causer la moindre pression. Il serait inexact de comparer le phénomène à la congélation de l'eau dans un vase fermé, car ici, la première enveloppe formée s'est, en même temps, dilatée exactement assez pour produire le vide nécessaire à l'expansion du reste de la masse.

Nous ne connaissons pas la dilatation de la fonte au voisinage de son point de fusion, ni au-delà de ce point. Néanmoins, il est rationnel d'admettre que, quels que soient les phénomènes qui se produisent vers le point de fusion, lorsque la température s'élève notablement au-dessus de ce point, la fonte se dilate comme les autres liquides, comme l'eau elle-même, et beaucoup plus rapidement que la fonte solide prise à une certaine distance au-dessous du point de fusion.

Il n'est pas téméraire de penser que la contraction doit être beaucoup plus forte entre 3000 *et* 1200° *qu'entre* 1200 *et la température ordinaire.*

Donc, à chaque instant, vers le début de la solidification, quand le centre de la sphère est encore très chaud, si l'on met de côté la dilatation possible au point de fusion (dont il n'y a pas à tenir compte même si elle existe), le noyau liquide très chaud aura, avant d'arriver à la température ordinaire, à se contracter plus que la partie déjà solidifiée. Donc ce n'est pas une pression qui existera dans les régions internes de la sphère, quand tout sera refroidi, mais bien une tension négative tendant à disjoindre les particules du métal, comme on sait qu'il en existe par exemple dans le centre des pièces d'acier trempées. »

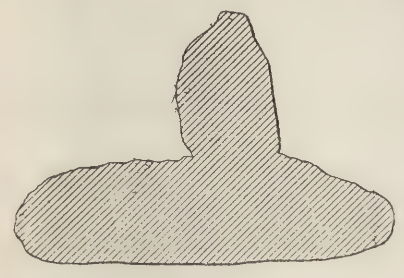


Fig. 1



Fig. 2

Tout ce qui précède reste vrai, même après les tentatives d'explications de la note du 23 janvier 1905. Peu importe que la solidification soit plus ou moins brusque, que la couche extérieure reste plus ou moins malléable, et plus on invoque une température initiale élevée, plus il y a de raisons pour qu'il se produise des soufflures à l'intérieur des lingots, ce qui en effet, a lieu.

(*b*) *La fonte n'augmente pas de volume au moment de sa solidification.* — Remarquons d'abord que dans toutes ses publications antérieures, M. Moissan parle de la fonte dans l'acception ordinaire du mot, c'est-à-dire contenant 2 à 3 °/₀ de carbone, et de son expansion par solidification comme d'un fait patent et connu (1). Le métal à 7 ou 8 °/₀ de carbone sur lequel il a expérimenté en dernier lieu n'est pas de la fonte. Il convient donc de séparer les deux questions.

En ce qui concerne la fonte ordinaire, les auteurs ont émis des opinions contradictoires, M. Moissan cite celles qui sont favorables à sa thèse, il néglige les autres, celle par exemple de M. Deny qui a fait une étude spéciale sur la question (2). Je ne m'attarderai pas à discuter les opinions diverses parce que nous allons voir M. Moissan se mettre en contradiction complète avec lui-même et avec les auteurs qu'il cite.

Dans ses expériences, il constate que le fer de Suède à moins de 1 °/₀ de carbone, fondu et refroidi à l'air libre, donne un culot métallique qui se creuse et se solidifie sans que rien sorte de l'intérieur (3). Au contraire, la même expérience répétée avec son métal à 8 ou 10 °/₀ de carbone donne lieu à une boursoufflure (*fig.* 2). M. Moissan déduit de là (p. 192) :

« *Que le fer ne contenant que peu de carbone, en passant de l'état liquide à l'état solide, suit la loi générale de la solidification et que sa densité s'accroît. Il diminue de volume. Par contre, que ce métal, saturé de carbone au four électrique, fait exception à cette loi et augmente de volume en passant de l'état liquide à l'état solide.*

Comme, pour la fonte ordinaire, l'expérience se fait tous les jours au pied des hauts-fourneaux, où l'on voit très bien que les gueuses de fonte ne se boursouflent pas mais se creusent au con-

(1) H. Moissan. — *Recherches sur les différentes variétés du carbone*, **1896**, p. 118.
(2) Ed. Deny. — *Etudes sur la Fonderie*, **1886**, Bernard et Cie, Paris.
(3) *C. R.*, 23 janvier **1905**, p. 190,

traire, il faut bien que M. Moissan conclue que la fonte ordinaire se contracte en se solidifiant, c'est ainsi que son mode d'argumentation le met en contradiction avec les auteurs qu'il a cités et qu'il démontre l'inverse de ce qu'il a affirmé si souvent.

Les autres raisons alléguées ne sont pas meilleures. C'est en effet à tort que M. Moissan invoque l'exemple de la congélation de l'eau. Si dans certains cas, on obtient à la surface du bloc de glace une cavité ressemblant à une retassure, cela provient de ce que le liquide ne mouille pas les parois et grimpe par capillarité le long de ces parois où il se congèle. Si un vase en verre cylindrique dans lequel on fait geler de l'eau casse, cela tient non pas à la pression, mais à l'adhérence de la glace sur les parois du verre. On peut s'en rendre compte par une expérience bien simple : Une éprouvette cylindrique contenant de l'eau et dont les parois ont été légèrement graissées, est plongée dans un mélange réfrigérant. Au moment de la solidification la mince couche de glace de la surface est crevée et la glace s'épanche au dehors formant un champignon comme dans la figure 3. Le vase n'est jamais cassé. On sait que pareil phénomène se produit avec le bismuth, *jamais avec la fonte.*

Il est aussi inexact de prétendre qu'on ne peut rien tirer de l'observation du refroidissement d'une masse de fonte coulée en lingotière.

Lorsque l'on coule de la fonte dans une lingotière prismatique verticale bien refroidie extérieurement, comme je l'ai indiqué (1), on obtient un lingot avec un entonnoir de retassement se terminant en pointe fine comme dans la figure 4.

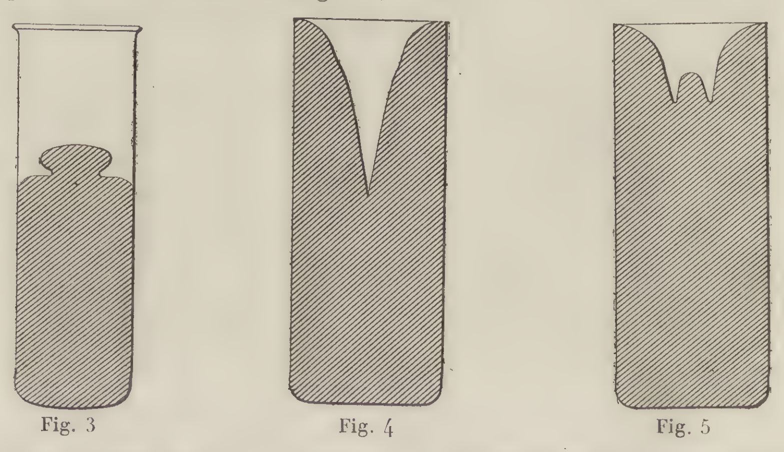


Fig. 3 Fig. 4 Fig. 5

Il se forme tout d'abord entre les parois de la lingotière une couche de fonte solide qui constitue une enveloppe extérieure, puis le refroidissement se propageant normalement aux parois, la solidification gagne peu à peu et le métal se solidifie laissant une retassure.

Considérons ce qui se passe à partir du moment où la première enveloppe solide est constituée : celle-ci se contracte à mesure qu'elle se refroidit et le volume de la capacité intérieure tend à diminuer. Ceci posé on voit que le volume de la retassure est la somme algébrique de trois termes :

C. — Somme des contractions dues au refroissement des enveloppes solides successivement formées, jusqu'au moment où la solidification est complète ;

Δ. — Diminution de volume du noyau intérieur liquide, depuis sa température initiale jusqu'au point de solidification ;

δ. — Variation due au changement de volume de la fonte au moment de son passage à l'état solide.

Si la fonte est coulée à une température voisine du point de solidification le terme Δ est très petit ; si la fonte augmente de volume en se solidifiant δ est négatif, C est toujours négatif en considérant les diminutions de volume du noyau intérieur comme positives. La somme $C + \delta$ est négative, il ne doit pas exister de retassure, au contraire une partie du métal doit être expulsée à l'extérieur. Or, nous savons par la pratique journalière de la fonderie que dans ce cas il y a toujours un retrait.

Si la fonte a été surchauffée avant la coulée, Δ peut-être assez grand en valeur absolue pour que la somme $C + \Delta + \delta$ soit positive et dans ce cas une retassure peut persister, mais il arrive toujours un moment au cours du refroidissement où le noyau liquide intérieur arrive à une température très voisine de celle de la solidification et on se retrouve dans le cas précédent. Alors le métal liquide après avoir baissé dans l'intérieur du moule doit remonter vers la fin de l'expérience

(1) *Mon. Quesneville*, **1903**, p. 786.

et la retassure devrait avoir la forme indiquée par la figure 5. L'expérience nous montre qu'il n'en est pas ainsi. Nous avons donc là une preuve indirecte que la fonte se contracte en se solidifiant, au moins jusqu'à la teneur de 4,17 % de carbone qui est celle de la fonte sur laquelle j'ai expérimenté.

Je reviens maintenant au cas du fer à 7 à 8 % de carbone de M. Moissan. L'examen de la figure 2 nous montre qu'il y a eu d'abord un retrait accusé par la forme concave de la surface du culot. Il y a eu ensuite un boursouflement et en même temps un dégagement gazeux décelé par la présence d'une soufflure visible à l'échelle du dessin.

Ce phénomène est caractéristique d'un dégagement de gaz au sein d'une masse pâteuse, on peut l'observer aussi sur les coulées de ferro-silicium et de ferro-chrome ; si l'on examine ensuite des fragments du métal, on le trouve criblé d'une quantité de petites cavités, ce qui explique l'augmentation apparente de volume ; nous savons, d'après M. Moissan que le fer saturé de carbone passe par l'état pâteux, au point que l'on peut renverser le creuset sans que le contenu s'échappe.

D'ailleurs si dans l'expérience en question la masse du lingot n'eut pas été pâteuse, le fond fut resté liquide après la formation de la croûte superficielle, et l'expansion du métal se fut produite par le fond par soulèvement du lingot, sans rupture de la couche et aucun épanchement à la surface.

II. — *Les cristaux obtenus ne peuvent être considérés comme du diamant* :

a) Par suite des analyses données par l'auteur lui-même. — M. Moissan a donné trois analyses (1).

1° Sur 6 milligrammes de matière.
2° » 5,7 » »
3° » 15,5 » » dont 13 milligrammes seulement ont brûlé.

Les deux premières sont à rejeter *a priori* à cause de la beaucoup trop faible quantité de matière soumise à l'analyse.

Il est absolument illusoire de prétendre à quelque exactitude dans une combustion sur 5 à 6 milligrammes.

D'ailleurs la première analyse a été faite sur de soi-disant diamants noirs *préparés par la méthode de Marsden*, c'est-à-dire au moyen de l'argent fondu.

C'est cette matière que *M. Marsden a pu obtenir accidentellement et sans remarquer le rôle important que jouait la pression*. Cette pression, d'après M. Moissan, aurait pu être produite par l'action d'un courant d'air qui serait tombé sur le creuset pendant le refroidissement (2). Reste la troisième analyse sur 15,5 mgr. dont 13 seulement ont brûlé. Ce poids de matière est encore beaucoup trop petit pour une bonne combustion et on ne peut tabler sur des résultats exacts, néanmoins telle que, elle donne les chiffres suivants comme je l'ai montré (3) :

Carbone	87,09 %
Cendres	16,12 »
	103,21 %

(1) M. MOISSAN. — *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, t. VII, p. 550-556.
(2) *Loc. cit.*, p. 474 et *Mon. Quesneville*, **1903**, p. 786.
(3) Voici comment dans notre précédente note nous montrions que l'on arrive à ces chiffres.

« L'analyse des cristaux transparents, disions-nous, ne donne pas de résultats plus concluants que les propriétés optiques. Voici comment cette analyse est présentée par l'auteur : 0,0155 gr. de matière contenaient *environ 1/10 de diamant noir qu'on n'a pu séparer*, le reste était formé de diamants transparents renfermant *un assez grand nombre de diamants à crapauds.*

« Cette matière soumise à l'analyse donne lieu aux chiffres suivants :

Tare de la nacelle avant l'expérience	3,2928 gr.
» » après »	3,3058 »
» » vide	3,3083 »
Tare des tubes à potasse avant l'expérience	2,8307 »
» » » après »	2,7811 »

« D'après ces chiffres, le poids de la matière combustible dans l'oxygène était de 0,013 gr. L'acide carbonique recueilli pesait 0,0496, *théoriquement on aurait* 0,0476. Il restait dans la nacelle un résidu de 0,0025.

« On comprend que l'analyse soit présentée sous cette forme et que l'on déduise le poids des cendres du poids de la matière soumise à la combustion, lorsque, comme dans les expériences de Dumas et Stas et dans celles de Friedel, il s'agit de déterminer le poids atomique du carbone ; mais ici il s'agit de trouver la composition élémentaire d'une substance encore inconnue et il aurait fallu dire : Le poids de la matière soumise à la combustion est 0,0155 gr. ; le poids théorique d'acide carbonique correspondant est 0,0568 (et non 0,0476), on a trouvé 0,0496. Le poids des cendres résiduelles a été 0,0025 gr., d'où la composition suivante pour la matière considérée

Carbone	87,09 %
Cendres	16,12 »
	103,21 %

la somme donne un excès de 3,21 %. »

M. Moissan se livre à de substils *distinguo* sur la nature de ce résidu de 2,5 mgr. [1], mais cela importe peu, il suffit qu'il existe pour que l'analyse ne prouve rien.

Remarquons que, sur trois analyses, deux donnent un excès de carbone et que des combustions sur aussi petite quantité devraient donner un déficit.

Enfin rien ne démontre que la matière combinée ne contienne pas d'autres éléments, si par exemple elle était azotée, il se serait formé des composés oxygénés de l'azote qui auraient été absorbés par la potasse et comptés comme acide carbonique.

Enfin la matière de la troisième analyse n'était même pas homogène, elle se composait *d'environ un dixième de diamants noirs qu'on n'a pu séparer et d'un assez grand nombre de diamants à crapauds.*

Cette discussion montre combien nous sommes loin de la belle certitude affichée par l'auteur ; la considération des propriétés optiques nous mènera à la même conclusion.

b) Examen des propriétés optiques :

Dans ses publications antérieures à la note du 30 janvier 1905, M. Moissan semble s'être peu préoccupé des propriétés optiques de ses cristaux. Il nous les décrit [2] comme présentant un aspect gras s'illuminant fortement dans le champ du microscope et semblant *s'imbiber* de lumière. Examinés en lumière polarisée *convergente* ces cristaux n'ont donné lieu à aucun phénomène, ou bien à des teintes très faibles.

J'ai signalé [3] dans mon précédent article, que sur des cristaux aussi petits et d'aussi faible épaisseur l'examen en lumière convergente ne pouvait rien donner et qu'il eut fallu les examiner en lumière parallèle. J'annonçais aussi que les cristaux de M. Moissan étaient nettement doués de la double réfraction.

De ce fait nous avons maintenant l'aveu dans la note du 30 janvier 1905, p. 281. *Le cristal représenté par la figure* 1 *s'éteint à* 60° *des traces de clivage, tandis que l'octaèdre de la figure* 3 *s'éteint parallèlement à l'un des côtés du triangle supérieur.*

Il est vrai que quelques lignes plus haut, l'auteur après avoir dit que les diamants de synthèse possèdent une grande réfringence, affirme que leur biréfringence, toujours très faible, est de grandeur variable et sans rapport avec la forme extérieure.

Ainsi : voilà des cristaux très réfringents qui s'illuminent et s'imbibent de lumière dans le champ du microscope, qui présentent des extinctions nettes dans les azimuts déterminés et que M. Moissan qualifie de très faiblement biréfringents !

Qu'est-ce donc qu'un cristal très biréfringent ?

Mais au lieu de voir dans ces propriétés optiques une différence entre sa matière et le diamant, M. Moissan cherche à nous persuader que le diamant lui-même est biréfringent par nature (*C. R.* 30 janvier 1905, p. 281 et 282). Je doute que les minéralogistes adoptent cette manière de voir ; il est superflu de discuter à nouveau cette question pour laquelle je renvoie à mon précédent article.

Pour compléter cette discussion, je citerai maintenant un travail peu connu de M. Léon Frank qui éclaire toute la question.

Sur un carbure de silicium riche en carbone et ressemblant au diamant (diamantähnliches).

Par **M. Léon Frank**.

(*Stahl und Eisen*, 15 juin 1897.)

On a souvent préconisé l'emploi du carbure de calcium comme agent réducteur dans la fabrication de la fonte. J'ai soumis à une étude approfondie un métal, affiné par ce procédé, dans le but de déterminer quelles étaient les transformations que le carbure pourrait avoir subies dans l'opération et si celle-ci ne donnait pas naissance à de nouvelles espèces de graphite. Dans ces recherches, j'ai eu constamment recours au microscope.

Mon attention a surtout été attirée par un *carbure de silicium* qui constituait une portion considérable du produit de la réaction, et qui présentait au microscope de belles formes cristallines. Le fer a été dissous par la méthode antérieurement indiquée et suivie par M. Moissan, les composés de la silice ont été détruits par l'acide fluorhydrique, le graphite a été séparé par la méthode de Moissan et le résidu a été purifié par l'eau régale, par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique concentré.

Le résidu, peu considérable, montrait au microscope des cristaux bien formés et des débris de cristaux. Ceux-ci présentaient en partie une coloration blanc bleuâtre, en partie jaune et en partie verdâtre. Ils ressemblaient à de la poudre de diamant. La forme octaédrique était la forme cris-

(1) *C. R.* 30 janvier **1905**, p. 282.
(2) Différentes variétés de carbone, **1896**, p. 123 et 133 *Ann. Chim. et Phys.*, **1896**, p. 359.
(3) *Mon. Quesneville*, **1903**, p. 787.

talline dominante. Les stries parallèles ressemblent à s'y méprendre à celles du diamant. La densité varie de 3,10 à 3,30 ; les particules raient le rubis. Avec un grossissement de 500, on voyait à la lumière polarisée un léger voile voltiger sur les cristaux. Ce n'est qu'avec un grossissement de 1000 qu'on a pu voir nettement que le rayon de lumière polarisé agissait plus ou moins sur tous les cristaux, et les débris de cristaux. Des expériences de contrôle avec de la poudre de diamant pur ont montré que la lumière polarisée était sans action.

En faisant dissoudre une grande quantité de fer affiné au moyen de carbure de calcium, j'ai obtenu à peine 400 milligrammes de poudre ressemblant à du diamant. Cette quantité a été employée pour l'analyse quantitative.

Pour doser le carbone, 200 milligrammes de substance ont été chauffés un peu au-dessus de 1000° dans une nacelle de platine avec du chromate de plomb. L'expérience est effectuée dans un tube en porcelaine de Berlin traversé par un courant continu d'oxygène.

Pour doser le silicium, 200 milligrammes de substance ont été graduellement chauffés jusqu'à fusion complète, dans un creuset de platine avec un mélange de carbonate de soude et de potasse. L'opération dure 6 heures environ. Le carbure est ainsi transformé en silicate, dont on isole la silice par le procédé usuel.

De cette manière, j'ai obtenu à l'analyse les nombres suivants :

Silicium.	14,34 %
Carbone.	84,95 »

On se trouvait donc en présence d'un carbure de silicium riche en carbone et qui possédait toutes les propriétés du diamant, même la cristallisation, mais qui différait du diamant en ce qu'il agissait sur la lumière polarisée.

Mais comment ce carbure s'est-il formé dans le fer fondu, alors que la température de la masse était relativement peu élevée ? Il me semble impossible que le carbure de silicium se soit formé dans le fer. Je suis plutôt d'avis que le carbure préexistait dans le carbure de calcium employé.

Une portion considérable du même carbure de calcium qui a servi à l'affinage du fer, a été dissoute et le résidu a été traité comme il a été indiqué plus haut. Ma supposition s'est confirmée. J'ai trouvé dans le carbure les mêmes formes cristallines que dans le fer affiné. Le résidu renfermait 30 % environ de cendre.

Le carbure de calcium renferme donc du carbure de silicium à haute teneur en carbone et ressemblant au diamant. Il ne diffère du diamant qu'en ce qu'il montre de faibles colorations dans la lumière polarisée.

On serait tenté de considérer comme des diamants les micro-cristaux octaédriques bien formés. Mais les diamants renferment moins de cendre et n'agissent point sur le rayon de lumière polarisée.

Le résidu d'un carbure de calcium préparé au moyen de graphite de Valais (Suisse) riche en silice, a fourni une forte proportion de carbure de silicium. On peut en tirer la conclusion que plus les matériaux employés renferment de silice, plus le carbure de calcium obtenu renferme de carbure de silicium.

A la lecture de ce mémoire une première réflexion s'impose :

Si M. Léon Frank avait raisonné comme M. Moissan, c'est-à-dire, *dans l'analyse négligé le poids des cendres, et, dans l'examen des cristaux négligé les propriétés optiques, il aurait conclu à la présence du diamant dans sa fonte.* Mais les analyses ont été faites sur un poids convenable de matière (0,200 gr, pour chaque analyse) ; le carbone et le silicium ont été dosés séparément ; *enfin les cristaux ont été examinés soigneusement en lumière polarisée parallèle sous un grossissement convenable et comparés avec la poussière de diamant.* Ce n'est qu'en prenant ces précautions que M. L. Frank a pu différencier son siliciure de carbone du diamant.

Ce travail explique tout et notamment pourquoi le nombre des cristaux que M. Moissan retire de sa fonte est si limité (8 à 10 par culot), comme si ils y avaient été introduits accidentellement. Tandis qu'il devrait y avoir une infinité de petits cristaux si l'on se trouvait véritablement dans le milieu et dans les conditions qui conviennent à leur formation. Probablement les cristaux se forment, comme dans la fabrication du carbure de calcium, par l'action des électrodes sur les parois du four qui sont constituées par la pierre naturelle de Courzon.

En résumé, il existe un siliciure de carbone qui ne peut se distinguer du diamant que par une analyse chimique exacte, et par un examen attentif des propriétés optiques et qui résiste à tous les réactifs employés pour séparer le diamant.

Le siliciure de carbone de M. L. Frank n'est peut-être pas le seul qui réalise ces conditions. En tout cas, il apparait que M. Moissan a été trop pressé de conclure à la découverte de la reproduction du diamant. Le public a maintenant en main tous les éléments pour se faire une opinion éclairée. C'est la fin d'une légende.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1903 ET 1904

Par **M. Wahl.**

Quoique le nombre de brevets concernant les matières colorantes ou les produits qui s'y rattachent directement, soit encore très considérable, il n'en est pas moins en diminution sur les années précédentes. Il semble que momentanément, tout au moins, l'époque des grandes découvertes soit passée. On s'attache plutôt à perfectionner les méthodes de préparation et d'application qu'à trouver des corps nouveaux ; c'est ainsi que d'importants progrès ont été réalisés dans la teinture et l'impression.

Pour nous conformer à l'usage des années précédentes, nous diviserons encore cette revue en deux parties et nous ferons rentrer dans la première, à côté de ce qui a trait à la préparation des matières premières, les nouveaux produits ayant une application dans la teinture et l'impression. La seconde partie sera exclusivement consacrée à l'étude des nouvelles matières colorantes.

PREMIÈRE PARTIE. — Matières premières et méthodes servant à les préparer.

Au début de l'industrie des colorants, la matière première était constituée uniquement par le goudron de houille d'où l'on extrayait les carbures fondamentaux : benzine, toluène, naphtaline, anthracène, Depuis longtemps, le goudron n'est plus la seule source d'hydrocarbures ; les fours à coke fournissent actuellement la majeure partie de la benzine et si le besoin s'en faisait sentir, cette production pourrait encore être augmentée du 1/3 soit d'environ 10 millions de kilogrammes (1). M. Nikiforoff (2) a indiqué un procédé permettant de déshydrogéner les naphtes de Russie. Ces pétroles, ou naphtes, sont formés en grande partie d'hydrocarbures cycliques C^nH^{2n} très difficile à séparer. Si l'on fait passer ces hydrocarbures dans des tubes chauffés au rouge vers 525-550°, ils subissent une décomposition pyrogénée en perdant de l'hydrogène et en se polymérisant. Il se forme des gaz qui servent à l'éclairage ou au chauffage, des goudrons et des parties liquides bouillant au-dessous de 200°. Ces portions ainsi que les goudrons de densité 0,850-0,880 sont ensuite chauffés dans des cornues en fonte portées à 700-1200° portant un système de soupape permettant de maintenir une pression de 2 atmosphères. Les gaz qui s'échappent passent dans des appareils de condensation et les liquides sont soumis à des distillations fractionnées. On obtient ainsi de la benzine, du toluène, des xylènes, de la naphtaline et de l'anthracène. Un des avantages que posséderaient les naphtes sur le goudron de houille c'est qu'ils ne renferment ni acides ni bases et que la séparation des produits peut se faire par simple distillation.

On réalise donc par ce procédé de pyrogénation l'opération inverse de celle qui consiste à hydrogéner les carbures benzéniques par l'hydrogène en présence de nickel réduit, imaginé par MM. Sabatier et Senderens. Cette méthode d'hydrogénation d'une très grande généralité, a été proposée par les inventeurs pour la préparation de l'aniline, mais ne semble pas devoir devenir industrielle. Elle a l'avantage de fournir une aniline pure exempte de dérivés sulfurés ; ceux-ci sont en effet retenus par le catalyseur, mais comme ces catalyseurs sont en général d'une très grande fragilité, la présence de produits sulfurés doit les mettre hors d'usage dans un temps très court. Or les benzines, même les plus pures, renferment toujours du soufre ; d'après Zelinsky celles obtenues par M. Nikiforoff n'en renferment pas.

Le soufre existe dans la benzine sous deux états : sous forme de sulfure de carbone et sous forme de thiophène. Malgré la différence de point d'ébullition qui existe entre le benzène et le sulfure de carbone, on n'arrive pas à les séparer complètement par distillation fonctionnée. Pour enlever le sulfure de carbone on a proposé plusieurs procédés : traitement par la potasse ou l'ammoniaque alcoolique. Ce qui réussit le mieux c'est de saturer la benzine par de l'ammoniaque humide (3), il faut environ 0,25 % de gaz AzH^3.

Il se produit une émulsion et quand celle-ci a disparu on décante la couche aqueuse, lave à l'eau et aux acides étendus. La benzine ainsi traitée renferme encore du thiophène. Pour l'en débarrasser, ont connaît plusieurs méthodes. La plus ancienne de V. Meyer et Stadler (4) consiste à traiter par le brome qui transforme le thiophène en dibromure bouillant à 210°. Willgerodt remplace Br par Cl. Ces procédés ne sont pas appliqués car la benzine ainsi obtenue renferme toujours des halogènes. MM. Haller et Michel et la Société des matières colorantes de

(1) Brunck, *D. ch. g.*, t. XXXIII, 77. — (2) *Zeitschr. f. Farben. u. Textilind.* III, 293.
(3) Schwalbe. *Zeit. f. Farben u. Textilind.*, III, 462. — (4) V. Meyer et O. Stadler, *D. ch. G.*, t. XVIII, 1489.

Saint-Denis [1] ont breveté un procédé qui consiste à faire bouillir la benzine avec du chlorure d'aluminium, plus tard, Lippmann et Pollack [2] ont remplacé le chlorure d'aluminium par le chlorure de soufre. Ces méthodes ainsi que celle de Dimroth [3] qui consiste à traiter la benzine à chaud par l'acétate de mercure, sont trop couteuses par suite du combustible nécessaire pour produire l'ébullition et la distillation de la benzine. La seule méthode économique serait celle qui se ferait à froid.

L'agitation à l'acide sulfurique est dans ces conditions, mais elle présente l'inconvénient de sulfoner l'hydrocarbure. D'après Lunge avec 5 % d'acide sulfurique il y a déjà 0,1 % de benzine sulfonée après 5 minutes, si l'opération dure une heure la perte est sensible et elle l'est encore plus dans le cas de toluène qui est plus cher et plus facilement attaqué. On arrive à réduire la durée d'agitation à l'acide sulfurique à son minimum par le moyen suivant : on traite d'abord la benzine impure par les vapeurs nitreuses qui résinifient le thiophène, il suffit alors d'agiter pendant peu de temps avec de l'acide sulfurique pour dissoudre ces résines.

On fait passer pour chaque kilogramme de benzine, les vapeurs nitreuses obtenues en traitant 10 à 15 grammes de nitrite par l'acide sulfurique, la teneur de la benzine en vapeurs nitreuses atteint donc 0,2 à 0,5 %. Après un repos de 2 à 3 heures, on agite avec 2 % d'H^2SO^4 pendant 5 minutes, on laisse reposer et on recommence l'agitation 2 ou 3 fois. Le prix de cette purification ne revient pas à plus de 0 fr. 60 par 100 kilogrammes de benzine.

Les méthodes de dosage des composés sulfurés contenus dans le benzène commercial ont été l'objet d'une étude spéciale de M. Schwalbe [4]. Il a examiné un certain nombre de benzines des fabriques allemandes ; toutes contiennent de 0,002 à 0,026 % de sulfure de carbone. Pour le dosage de ce dernier, la méthode la plus convenable est celle de Goldberg [5], qui consiste à chauffer le benzène avec de l'ammoniaque alcoolique il se forme de l'hydrogène sulfuré et du sulfocyanate d'ammoniaque qui est titré avec du nitrate d'argent.

Quant au thiophène, il existe plusieurs méthodes. Celle de M. Denigès [6] qui consiste à chauffer la benzine avec du sulfate de mercure sous pression donne des résultats trop forts. En effet, on obtient des précipités de composés complexes, de mercure, avec des benzines *exemptes de thiophène*. La méthode de Dimroth, d'après laquelle on pèse le thiophène sous forme de combinaison avec l'acétate de mercure, donne également des résultats trop forts. Il semble que l'on ne possède pas jusqu'ici de méthode précise pour doser le thiophène.

Parmi les perfectionnements apportés dans les méthodes analytiques, il convient de signaler l'emploi d'un nouveau réducteur, le chlorure de titane qui permet d'effectuer des réductions quantitatives de groupes nitrés ou azoïques (Knecht et Hilbert [7]). Le dosage du p-nitrotoluène dans le mélange commercial de nitrés se fait d'après M. Glasmann en réduisant à l'état de toluidines, et dosant la p-toluidine à l'état d'oxalate : le précipité d'oxalate de p-toluidine essoré est titré à l'aide de la soude normale. Il ne nous semble pas que ce procédé soit plus avantageux que le procédé actuellement employé et qui repose sur la transformation du mélange des deux nitrés en matières colorantes sous l'influence de la soude après sulfonation. Le dérivé-para seul donne une réaction colorée dont l'intensité est comparée à des solutions types.

De même dans le nouveau procédé de dosage de la tolidine ou de la benzidine de Rœsler et Glasmann [8] qui consiste à titrer par une solution d'iode ne semble pas avantageux. Il se forme un précipité insoluble du dérivé iodé, la quantité d'iode employée permet de déduire la quantité de base présente d'après

$$C^{12}H^{12}Az^2 + I^2 = C^{12}H^{11}IAz^2 + IH.$$

Ordinairement le dosage de ces bases se fait très facilement par le nitrite de sodium, il n'y a donc pas lieu de substituer à celui-ci un réactif moins courant comme l'est la solution titrée d'iode.

En examinant les produits qui s'échappent lorsqu'on traite l'aniline par l'acide chlorhydrique. MM. Ahrens et Blümel [9] ont trouvé du chlorobenzène, de l'iodobenzène provenant des impuretés contenues dans les acides employés dans la nitration et en plus deux cétones, l'α-méthylbutyl-cétone et l'éthylbutylcétone.

$$CH^3 - CO - CH\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown C^3H^7 \end{matrix} \quad \text{et} \quad C^2H^5 - CO - C^3H^7$$

Procédés électrolytiques. — L'hydrogène électrolytique continue à être employé avec avantage ; dans certains cas, il produit des réactions difficiles à réaliser au moyen d'autres réducteurs. D'après un brevet de la Cie parisienne des couleurs d'aniline [10], on obtient du chlorhy-

(1) D. R. P. 79505. *Bull. Soc. chim.* (3) XV, 390-391. — (2) *Mon. f. ch.*, t. XXIII, 669.
(3) Dimroth, B. XXXII, 758. — (4) *Zeit. f. Farben u. Textil. Ind.*, IV, 113 (**1905**).
(5) *Zeit. f. ang. Chem.*, **1899**, 75. — (6) *Bull. Soc. chim.* (3) XV, 1064-1065.
(7) *D. ch. G.*, t. XXXVI, 166 et XXXVI, 1549. — (8) *Chemiker Zeitung.*, **1903**, p. 986.
(9) *D. ch. G.*, t. XXXVI, 2713. — (10) Br. français 322943 du 22 octobre **1902**.

drate d'hydroxylamine dans les conditions suivantes. On prépare une cuve avec anode en platine et cathode en étain, le liquide étant de l'acide chlorhydrique. On fait couler lentement dans la cellule cathodique du nitrate de sodium et on continue l'électrolyse jusqu'à ce qu'il se dégage des gaz, la température étant maintenue à 15-20° avec un courant de 300-900 ampères par mètre carré. Le rendement est de 80-90 %.

Parmi les produits organiques, on a proposé la réduction électrolytrique du nitrobenzène en p-amidophénol (1) en employant les cathodes en charbon, dans le cas de cathodes métalliques c'est de l'aniline que l'on obtient. Il est évident que le produit de la réduction à l'aide de cathodes en charbon est d'abord la phénylhydroxylamine qui se transpose en p-amidophénol.

$$C_6H_5 - AzH^2OH \longrightarrow OH - C_6H_4 - AzH^2$$

Quand on soumet à l'électrolyse, les produits de l'action des aldéhydes sur l'ammoniaque, on obtient les amines grasses (2). Par suite de l'emploi des amines grasses à la préparation de matières colorantes anthracéniques, il est devenu nécessaire de chercher à se procurer ces amines facilement.

La réduction électrolytique des éthers et des acides a donné lieu à quelques travaux intéressants. C'est ainsi qu'en électrolysant l'acide oxalique en milieu sulfurique avec une cathode en mercure et une densité de courant de 4 ampères, on obtient de l'acide glyoxylique avec un excellent rendement (3).

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H^2 = H^2O + \begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Cet acide n'était pas jusqu'ici d'une préparation facile. Si l'on emploie des éthers d'acides aromatiques, comme par exemple le benzoate de méthyle en solution sulfurique alcoolique, une cathode en plomb et une densité de courant de 10 ampères, on trouve de l'alcool benzylique, et de l'éther méthylbenzylique (4).

$$C^6H^5 - C\begin{matrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OCH^3 \end{matrix} + 4H \begin{matrix} \nearrow C^6H^5 - CH^2OH \\ \searrow C^6H^5 - CH^2OCH^3 \end{matrix}$$

L'oxydation à l'aide de l'oxygène électrolytique a été essayée avec l'ammoniaque. Dans certaines conditions, il est possible de réaliser la transformation partielle de l'ammoniaque en acides nitreux et nitrique, mais le rendement n'atteint qu'environ 10 % (5).

Les oxyde de l'azote s'obtiennent aussi quand on fait circuler un mélange d'azote et d'oxygène (air) sur un arc électrique (6).

L'emploi de l'oxygène électrolytique peut également se faire d'une manière indirecte comme par exemple par l'intermédiaire des sels de cérium.

Ainsi on peut aisément transformer l'anthracène en anthraquinone par le procédé suivant : on électrolyse l'anthracène au sein de l'acide sulfurique à 20 % en présence de 20 % de sulfate de cérium à une température de 90-100°, avec un courant de 5 ampères par décimètre carré. Le rendement en anthraquinone est quantitatif. De même l'α-naphtylamine fournit la naphtoquinone.

Les sels manganiques peuvent aussi servir d'oxydants, on peut les préparer par oxydation électrolytique des sels manganeux.

$$Mn^2(SO^4)^3 + H^2O = 2\,MnSO^4 + H^2SO^4 + O$$

Ces sels manganeux formés sont réoxydés électrolytiquement. On peut par ce procédé transformer les hydrocarbures en aldéhydes, cétones ou quinones (7).

Une curieuse application du courant électrique est fournie par le brevet de Bœhringer (Br. anglais 2608 2 février 1904.)

Lorsqu'on soumet à l'anode à l'action du courant un mélange d'une amine, de nitrite de soude et d'un composant quelconque, l'amine est diazotée et se combine immédiatement pour former le colorant azoïque. On peut faire ainsi la diazotation et la copulation en une seule opération sans qu'il soit nécessaire de refroidir.

Enfin l'ozone qui s'obtient à l'aide de l'énergie électrique peut être employé dans des oxyda–

(1) Darmstädter, D. R. P. 150800, 23 novembre **1901**.
(2) Farbwerke de Hœchst, D. R. P. 148054. 3 février **1903**.
(3) Tafel et Gustav, *D. ch. G.*, t. XXXVII, 3187 et Hans Meyer, *D. ch. G.*, t. XXXVII, 3591.
(4) Mettler, *D. ch. G.*, t. XXXVII. 3691.
(5) Traube et Biltz, *D. ch. G.*, t. XXXVII, XXXVIII, 828, 3130, Müller et Spitzer, *D. ch. G.*, t. XXXVIII. 778.
(6) Siemens et Halske, Br. français 335453, 21 septembre **1903**.
(7) Lang, Br. anglais 18211, 12 août **1902**.

tions spéciales, notamment des composés à doubles liaisons. Il se fait des produits d'addition généralement explosifs que M Harries appelle des *ozonides* et qui au contact de l'eau se décomposent. L'ozonisateur de M. Harries à une tension de 5000 à 6000 volts. L'oxyde de mésityle fournit un corps visqueux explosif qui avec l'eau se décompose.

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle C:CH-CO-CH^3+O^2=\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle \underset{O\,-\,O}{C-CH}-COCH^3 \rightarrow \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\rangle CO+CHO-CO-CH^3$$

De même le benzène absorbe O^9 pour donner un composé visqueux déjà décrit par Renard en 1895, et qui au contact de l'eau donne du glyoxal [1].

$$C^6H^6O^9 + 3H^2O = 3(CHO - CHO) + 3H^2O^2$$
$$C^6H^6O^9 + 3H^2O = 2(CHO - CHO) + 2CO^2 + 4H^2O$$

Aldéhydes. — Les aldéhydes ont encore fait cette année l'objet d'un assez grand nombre de recherches ; on a donné un certain nombre de méthodes générales pour leur préparation.

M. Darzens [2] condense les acétones avec l'éther monochloracétique et l'éthylate de sodium. Il se forme un éther glycidique qui saponifié perd de l'alcool et de l'acide carbonique et fournit l'aldéhyde.

$$\begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\Big\rangle CO + ClCH^2 - CO^2C^2H^5 + C^2H^5ONa = C^2H^6O + NaCl + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\Big\rangle \underbrace{C - CH}_{O} - COOC^2H^5$$

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\Big\rangle \underbrace{C - CH}_{O} - COOH = \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\Big\rangle CH - CHO + CO^2$$

Cette même réaction a été découverte depuis par M. Claisen [3]. Enfin la réaction de Grignard a été appliquée de diverses manières à la préparation d'aldéhydes. Les composés organo-magnésiens réagissent sur les éthers en donnant des alcools tertiaires.

$$R' - COOC^2H^5 + RMgX = R' - C\Big\langle\begin{matrix}R\\OC^2H^5\\OMgX\end{matrix}$$

$$R' - C\Big\langle\begin{matrix}R\\OC^2H^5\\OMgX\end{matrix} + RMgX = R' - C\Big\langle\begin{matrix}R\\OMgX\\R\end{matrix} + Mg\Big\langle\begin{matrix}X\\OC^2H^5\end{matrix}$$

Avec les éthers formiques on obtient par conséquent des alcools secondaires. Si l'on fait la réaction à froid, une seule molécule de réactif magnésien entre en réaction et on aura des aldéhydes.

$$H.\,COOC^2H^5 + RMgX = H - C\Big\langle\begin{matrix}R\\OC^2H^5\\OMgX\end{matrix} = H - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R + Mg\Big\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\X\end{matrix}$$

C'est ainsi qu'ont opéré à — 50°, MM. Gattermann et Maffezolli [4]. On peut également arriver au même résultat en remplaçant l'éther formique par l'éther ortho-formique, on obtient alors les acétals des aldéhydes (Bodroux et Tchitchibabine) [5].

$$CH\Big\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + RMgX = R - CH\Big\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix} + Mg\Big\langle\begin{matrix}X\\OC^2H^5\end{matrix}$$

De même, avec les formiamides substitués et les composés organo-magnésiens M. Bouveault a pu réaliser la synthèse des aldéhydes.

$$H - COAz\Big\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} + RMgX = H - C\Big\langle\begin{matrix}R\\OMgX\\Az - (CH^3)^2\end{matrix}$$

---

(1) C. Harries, *D. ch. g.*, XXXVI, 1933, Harries et Wein, *D. ch. g.*, t. XXXVII, 3431.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3) t. XXIX, 1156. — (3) *D. ch. G.*, t. XXXVIII, 693.
(4) *D. ch. G.*, XXXVI, 4152. — (5) *D. ch. G.*, XXXVII, 186 et Bodroux, *C. R.* 138, 93 et 700.

qui au contact de l'eau acidulée donne :

$$H - C\begin{matrix} R \\ -OMgX \\ Az(CH^3)^2 \end{matrix} + H^2O = H - C\begin{matrix} R \\ -OH \\ Az(CH^3)^2 \end{matrix} + MgX(OH) \longrightarrow AzH(CH^3)^2 + R - CHO$$

Enfin, contrairement à toute attente, M. Zelinsky a montré qu'en remplaçant les éthers formiques par l'acide formique lui-même, on obtient des aldéhydes avec de bons rendements. La méthode de MM. Béhal et Sommelet (1), permet de préparer les aldéhydes :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH - CHO$$

Elle repose sur la décomposition des éthers oxydes des glycols α, avec l'acide oxalique ; ces glycols s'obtiennent eux-mêmes au moyen de la réaction de Grignard.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\underset{OH}{C} - CH^2 - OC^2H^5 = C^2H^6O + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH - CHO$$

Parmi les autres procédés, il convient de citer celui de MM. Ullmann et Frey (2) qui permet de préparer les aldéhydes alkyl-amidées. On fait réagir la formaldéhyde sur un mélange de nitroso-diméthylaniline et d'une amine à position para libre. Il a déjà été question de ce procédé dans les revues précédentes. Les o-nitrobenzaldéhydes parahalogénées s'obtiennent dans une réaction très curieuse due à MM. Sachs et Kempf (3). Quand on réduit la dinitrobenzaldoxime par le sulfhydrate d'ammoniaque on obtient la nitro-amido-benzaldoxime, qui traitée par un courant de vapeur d'eau en présence de chlorure ferrique échange le groupe amidé contre du chlore en même temps que le groupement oxime est saponifié.

$$C_6H_3(CH=Az(OH))(AzO^2)(AzH^2) + FeCl^3 + HCl \longrightarrow C_6H_3(CHO)(AzO^2)(Cl)$$

On peut remplacer le chlorure ferrique par le sulfate ferreux, si l'on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique, on arrive à l'aldéhyde o-nitro p-bromobenzoïque (4).

Enfin, MM. Humann et H. Weil ont préparé les azoxybenzaldéhydes en réduisant la méta-nitrobenzaldéhyde par la soude et le sulfate ferreux (5).

Les dérivés sulfonés des aldéhydes p-aro-azoxy ont été obtenus il y a déjà un certain temps en oxydant par le permanganate de potasse les dérivés stilbéniques connus sous le nom de jaune stilbéne, orangé stilbéne (Clayton C°).

D'après un brevet de la maison Sandoz, on obtient facilement les aldéhydes sulfonées en oxydant les hydrocarbures sulfonés par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique fumant (6).

Un procédé de préparation des acides gras élevés saturés et non saturés qui part des pétroles comme matières premières est dû à Zelynski (7). Les pétroles bouillant entre 115 et 120°, sont chlorés et donnent un mélange de dérivés chlorés $C^8H^{17}Cl$ et $C^8H^{15}Cl$, ils sont alors transformés en acides par la méthode de Grignard et donnent $C^8H^{17}CO^2H$ et $C^8H^{15}CO^2H$, avec les pétroles de point d'ébullition 80-85°, on arrive à $C^5H^{11}CO^2H$ et $C^7H^{13}CO^2H$.

L'amidure de sodium, qui a été employé pour la première fois par la Gold und Silberscheide Anstalt (8) en remplacement de la soude dans la synthèse de l'indigo de Heumann, devient d'un usage plus fréquent. C'est ainsi que les Farbwerke de Hœchst, ont breveté son emploi dans la fabrication de l'isophorone. Enfin il a rendu de grands services dans les synthèses où il a remplacé avantageusement le sodium (A. Haller, Brühl, Claisen). M. Brühl a indiqué récemment la manière de préparer le méthylate de sodium exempt d'alcool et qui sous cet état est capable de réagir différemment, il l'a désigné pour cette raison sous le nom de méthylate de sodium-*activé*.

Il s'obtient en traitant par l'alcool méthylique à froid et en quantité théorique le sodium en poudre en suspension dans le toluène (9).

---

(1) *C. R.* 138, p. 89. — (2) *D. ch. G.*, t. XXXVII, 855. — (3) *D. ch. G.*, t. XXXVI, 2399.
(4) Sachs et Sichel, *D. ch. g.*, t. XXXVII, 1861. — (5) *D. ch. G.*, t. XXXVI, 3469.
(6) Br. anglais 18255, 19 août **1902**. — (7) Zelynski, Br. anglais 27899, 17 décembre **1902**.
(8) D. R. P. 137955, 18 janvier **1901**. — (9) *D. ch. g.*, t. XXXVII, 2067.

Parmi les procédés catalytiques on sait que la combinaison de l'oxygène avec l'acide sulfureux est réalisée dans l'industrie depuis longtemps. Les masses de contact qui au début étaient constituées par de l'amiante platinée sont maintenant formées par de l'oxyde de fer tel qu'on l'obtient par le grillage des pyrites.

D'après un brevet des Farbenfabriken on pourrait obtenir de même de l'anhydride nitreux en combinant directement l'azote avec l'oxygène en le faisant passer sur de l'oxyde de fer porté à des températures comprises entre 650 et 750°.

L'action catalytique des sels de mercure qui a déjà permis de transformer avantageusement la naphtaline en acide phtalique, s'exerce d'une façon très curieuse dans la sulfonation de l'anthraquinone. Lorsqu'on sulfone l'anthraquinone dans les conditions normales on obtient les acides-β sulfoniques exclusivement ; si l'on ajoute du mercure ou des sels de mercure, on obtient des isomères, les acides α-sulfoniques jusque là d'une obtention très difficile. Cette découverte a été faite simultanément par M. Iljinsky et par M. Schmidt des Farbenfabriken Bayer (1).

Les acides α-sulfoniques et disulfoniques 1,5 et 1,8 qui s'obtiennent ainsi sont facilement transformés en oxyanthraquinones ou en acide anthraquinonesulfoniques en traitant en sels alcalino-terreux par l'eau sous pression à 180-200° (2).

Lorsqu'on chauffe les α-nitronaphtaline ou les nitro-naphtols avec les alcalis sous pression, il y a oxydation et formation d'un mélange d'acide benzoïque et d'acide phtalique. La réaction est facilité par l'addition d'oxydes métalliques, il se forme plus alors d'acide phtalique (3).

Parmi les produits intermédiaires dont la préparation a fait l'objet de perfectionnements nous ne citerons que la paranitraniline. Elle s'obtient généralement très pure en nitrant dans des conditions spéciales de température l'acétanilide : il se forme la paranitroacétanilide à côté d'ortho et de méta nitro en faible quantité. M. R. Lesser, propose de combiner l'aniline non plus à l'acide acétique, mais à l'anhydride phtalique et à nitrer le phtalanile. Il se produit presque exclusivement le dérivé paranitré qui chauffé avec de l'aniline régénère le phtalanile et donne la paranitraniline (4). Un autre procédé consiste à chauffer le p-nitrochlorobenzène avec l'ammoniaque sous pression (5).

On peut de même remplacer le p-nitrochlorobenzène par l'orthonitro.

Hydrosulfites stables. — Depuis la découverte des hydrosulfites cristallisés de Bernthsen (6) on a songé à remplacer les rongeants au bisulfite et au zinc en poudre par les hydrosulfites tout faits. Cependant ces composés présentaient le grand inconvénient de ne pas être suffisamment stables. D'autre part, le mélange rongeant à base de zinc en poudre, a le grave inconvénient d'encrasser les rouleaux. Aussi a-t-on fait de tous côtés des efforts pour préparer les hydrosulfites sous une forme suffisamment stable. On a cherché à les dessécher dans le vide ou par des lavages à l'alcool puis à les livrer sous forme de pâte mélangés à l'alcool ou à l'acétone (7). On a de même préparé les hydrosulfites de zinc qui présentent une stabilité peu grande (8). Les produits préparés d'après le procédé de la Badische Aniline und Soda Fabrik sont désignés dans le commerce sous le nom d'*Eradite* ou d'*Hydrosulfite B. A. S. F.*

Le problème semble avoir été résolu définitivement de deux côtés différents. D'après le brevet français 337530 de L. Descamps (23 février 1903) et d'après la demande du brevet allemand des Farbwerke de Hœchst (25 février 1903) on obtient des combinaisons stables en traitant les hydrosulfites par l'aldéhyde formique. Ces produits préparés par la maison Cassella se trouvent dans le commerce sous le nom d'*Hydraldite A* et *W* : ceux des Farbwerke sont désignés sous le nom d'*hydrosulfite NF* et *Z*. L'idée première de la préparation de l'hydrosulfite formaldéhyde semble revenir à Pellizza qui employa comme rongeant le mélange de bisulfite de zinc et de formaldéhyde, mais il n'évita pas ainsi l'inconvénient de la poudre de zinc. D'après les recherches des chimistes de la maison Zundel de Moscou, l'aldéhyde formique se combine aux hydrosulfites alcalins pour donner des composés stables $Na^2S^2O^4 + 2CH^2O$. Ces combinaisons sont dissociées pendant le vaporisage en aldéhyde formique et hydrosulfite naissant, dont le pouvoir réducteur se manifeste alors. Ces dérivés de l'hydrosulfite constituent un moyen pratique de réaliser les rongeages non seulement sur indigo, et sur p-nitraniline, mais encore sur un grand nombre d'autres colorants, permettant ainsi d'obtenir des effets très beaux et très variés.

---

(1) Iljinsky, *D. ch. G.*, t. XXXVI, 4164, Schmidt. *D. ch. G.*, t. XXXVII, 66, Liebermann et Pleus, *D. ch. G.*, t. XXXVII, 646, D. R. P. 149801 (Bayer, 28 décembre 1902).
(2) Iljinsky, Br. anglais 25738, 25 novembre 1903.
(3) Fabriques baloises, D. R. P. 136410, 138790, 139956, 140999.
(4) D. R. P. 141893, 13 avril 1902. — (6) Clayton Cie, Br. français 335204, 10 août 1903.
(5) Bernthsen et Bazler, *D. ch. G.*, t. XXXIII, 127.
(7) Badische Anilin und Soda Fabrik, D. R. P. 112483, 24 mai 1899, 133040, 144632, 138003, 20 octobre 1900, 138315, 20 octobre 1900.
(8) Farbwerke de Hœchst, D. R. P. 137494, 6 juin 1901.

DEUXIÈME PARTIE. — Matières colorantes

Di et triphénylméthane. — Tandis que les nouveaux colorants appartenant à ce groupe deviennent rares, ce qui est dû à l'épuisement presque complet de toutes les combinaisons possibles pouvant donner des produits offrant quelque intérêt, les travaux théoriques ayant trait à la constitution des dérivés du triphénylméthane sont à la fois nombreux et intéressants.

La constitution généralement admise pour les colorants du groupe du di et du triphénylméthane est celle proposée depuis fort longtemps déjà par E. et O. Fischer, puis modifiée par Nietzki et connue sous le nom de formule quinonique. Elle s'était substituée même en France à la constitution admise par M. Rosenstiehl et qui il faut bien le dire, n'avait pas été jusque-là réfutée d'une manière formelle. Il manquait pour cela une expérience décisive. D'après M. Rosenstiehl les matières colorantes constituent les éthers des carbinols, d'après M. Nietzki ce sont les sels de bases iminées quinoniques. Dans l'action des alcalis il y a simplement substitution de Cl par OH sans transition dans le premier cas, tandis que dans la seconde hypothèse il y a formation de bases ammonium intermédiaire qui se transposent en carbinol.

$$Cl - C{\Large\langle}\begin{matrix} C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \end{matrix} + KOH = KCl + OH - C{\Large\langle}\begin{matrix} C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \end{matrix}$$

Rosenstiehl

$$C{\Large\langle}\begin{matrix} C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \\ | \\ Cl \end{matrix} + KOH = KCl + C{\Large\langle}\begin{matrix} C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4 = AzR^2 \\ | \\ OH \end{matrix} \longrightarrow OH.\ C{\Large\langle}\begin{matrix} C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \\ C^6H^4.\ AzR^2 \end{matrix}$$

Nietzki

Cette isomérisation avait été démontrée il y a quelque temps par les expériences de conductibilité de M. Hantzsch, de sorte que l'existence de bases ammonium était devenue très vraisemblable. D'autre part, on admettait que dans l'action des acides sur les rosanilines, il y a d'abord déshydration puis salification, de sorte que les fuchsines sont les sels de bases quinoniques iminées.

$$C{\Large\langle}\begin{matrix} C^6H^4.\ AzH^2 \\ C^6H^4.\ AzH^2 \\ C^6H^4 = AzH.\ HCl \end{matrix}$$

L'expérience devenue célèbre de Homolka, qui met en évidence la formation d'une base colorée soluble dans l'éther, lorsqu'on traite les fuchsines par un alcali, est un puissant argument en faveur de cette constitution. Cette dernière devait être démontrée le jour où l'on arriverait à isoler ces bases quinoniques sous forme cristallisée. MM. Bystrzycki et Herbst (1) en chauffant à 180-200° le p-méthoxytriphénylchlorométhane ont constaté qu'il perd du chlorure de méthyle CH^3Cl et donne un composé quinonique cristallisé en tablettes brunes.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}{\Large\rangle}\begin{matrix} C - C^6H^4 - OCH^3 \\ | \\ Cl \end{matrix} = CH^3Cl + \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}{\Large\rangle}C : C^6H^4 : O$$

qui est le diphénylquinométhane ou chromogène de l'aurine. Enfin après une longue série de recherches sur la coloration des dérivés du triphénylméthane. MM. Baeyer et Villiger (2) ont préparé la *phénylimide du diphénylquinométhane*.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}{\Large\rangle}C : C^6H^4 : AzC^6H^5$$

et la base quinonique correspondante au bleu d'aniline, la *diphénylamino-fuschone-phénylimine* (3).

$$\begin{matrix} C^6H^3 - AzH - C^6H^4 \\ C^6H^5 - AzH - C^6H^4 \end{matrix}{\Large\rangle}C : C^6H^4 : Az - C^6H^5$$

qui est cristallisée en petits cristaux noirs fondant à 237-238°. Ces composés constituent bien les bases des colorants car traités par les acides ils régénèrent les colorants dont ils dérivent.

---

(1) *D. ch. G.*, t. XXXVI, 2333. — (2) *D. ch. G.*, t. XXXVII, 597.

Dans le cas des fuchsines étudié par MM. Baeyer et Villiger, les bases quinoniques qu'ils ont obtenues ne sont pas cristallisées, mais il résulte de leurs propriétés ainsi que des recherches de M. Jennings [1] que ce sont bien les bases imidées quinoniques correspondantes.

Enfin, en suivant une voie différente M. Schmidlin arrive à démontrer que les fuchsines contiennent quatre doubles liaisons aliphatiques qui peuvent être saturées par 4 molécules d'eau, d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque pour fournir des composés d'addition incolores contenant un noyau du cyclohéxane. En se basant sur des considérations thermochimiques, il arrive à modifier la formule de Nietzki, mais en la compliquant.

Les carbinols substitués sont obtenus maintenant facilement soit par la méthode de Grignard, soit par la méthode de Bystrzycki et Gyr, en partant des acides triphénylacétiques. Ceux-ci traités par l'acide sulfurique perdent de l'oxyde de carbone et donnent les carbinols.

$$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C - COOH = CO + \begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C - OH$$

Toute une série de colorants du diphénylnaphtyl, du dinaphtylphényl et du trinaphtylméthane ont été préparés par M. Nœlting [4]. Pour les dinaphlylméthanes, il commence par préparer les cétones non symétriques en traitant la diméthyl p-amidobenzométhylanilide par l'oxychlorure de phosphore

$$3\,\begin{matrix} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ Az(CH^3).\,C^6H^5 \end{matrix} + 2\,POCl^3 = 3\,\begin{matrix} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ | \\ C = Cl^2 \\ | \\ Az.\,CH^3 - C^6H^5 \end{matrix} + P^2O^5$$

Ce dérivé chloré, avec la naphtylamine par exemple fournit un produit intermédiaire qui est décomposé par l'eau en la cétone dissymétrique.

$$\begin{matrix} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ | \\ C = Cl^2 \\ | \\ Az(CH^3).\,C^6H^5 \end{matrix} + C^{10}H^7AzH^2 = \begin{matrix} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ | \\ C = Az - CH^3 - C^6H^5 \\ | \\ C^{10}H^6 - AzH^2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^4 - Az(CH^3)^2 \\ | \\ CO \\ | \\ C^{10}H^6.\,AzH^2 \end{matrix}$$

Si l'on traite le produit intermédiaire par l'ammoniaque, on obtient les auramines. Les cétones ainsi préparées ont été condensées avee les amines diverses et ont fourni les leucobases de colorants du naphtyl et du dinaphtylphénylméthane. Pour préparer les dérivés du trinaphtylméthane. M Nœlting emploie la méthode de condensation à l'éther orthoformique. Les colorants obtenus à l'aide de l'aldéhyde protocatéchique ont été examinés par M. Liebermann au point de vue de la faculté de teindre sur mordants [5]. Les oxydes employés d'ordinaire sont teints fortement. Il n'en est pas de même de la phtaléine dérivée de la phloroglucine [6] qui ne teint même pas les mordants spéciaux de M. Scheurer. Cette phloroglucine phtaléine n'a d'ailleurs que peu de rapports avec la fluorescéine, et n'est pas fluorescente.

La maison Cassella a fait breveter des colorants verts solides aux alcalis, dérivés du diphénylnaphtylméthane renfermant un groupe alkyloxy en ortho par rapport au carbone central [8]. Ils s'obtiennent en condensant les benzhydrols tétraalkylés avec l'acide 2-napthol 3-6-disulfonique, oxydant et alcoylant. Ils ont la constitution.

$$\begin{matrix} (R^2)\,Az - C^6H^4 \\ (R^2)\,Az - C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!C - C^{10}H^4(OR)(SO^3H)(SO^3-)$$

Dans la série des pyrones, on a préparé des colorants rouges teignant le coton tanné, en con-

(1) *D. ch. G.*, t. XXXVII, 2849. — (2) *D. ch. G.*, XXXVI, 4022.
(3) *C. R.* 139, p. 504, 506, 602, 676, 522. — (4) *D. ch. G.*, t. XXXIV, 3073 et XXXVII, 655.
(5) *D. ch. G.*, t. XXXVII, 1899. — (6) *D. ch. G.*, t. XXXVI, 2913.
(7) Liebermann et Zerner, *D. ch. G.*, t. XXXVI, 1070.
(8) Br. anglais 2694, 4 février 1903.

densant l'o-chlorobenzaldéhyde avec l'orthométhylamidoparacrésol déshydratant et oxydant [1]. Ces colorants sont des pyronines.

Enfin on obtient des colorants verts à bleu-verts en condensant les tétraalkylamidobenzhydrols avec les diméthyl ou diéthyl paratoliudines en milieu sulfurique concentré [2].

Acridines. — La synthèse des acridines au moyen de l'aldéhyde formique qui a déjà fait l'objet de plusieurs brevets a été publiée en détail par M. Ulmann. Les bases méthyléniques dérivées des amines à position para occupée sont susceptibles de perdre de l'ammoniaque pour donner des acridines.

Si l'on fait réagir l'aldéhyde formique sur un mélange de β-naphtol et de β-naphtylamine c'est la naphtacridine qui se forme [3] On obtient une naphtylphénylacridine en chauffant l'o-nitro ou l'o-p-dinitrochlorure de benzyle avec du chlorure d'étain et du β-naphtol [4].

$$\text{(o-)}C_6H_4(CH^2Cl)(AzH^2) + C_{10}H_7OH = HCl + H^2O + \text{naphtylphénylacridine}$$

Parmi les colorants acridiniques on est arrivé à des nuances nouvelles en traitant les acridines par des agents spéciaux dont l'action n'est pas bien établie. Aussi, lorsqu'on traite 1 molécule de jaune d'acridine ou de benzoflavine par plusieurs molécules d'acétaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique, on les transforme en produits plus solubles et plus rougeâtres [5] De même lorsqu'on chauffe ces mêmes colorants ou leurs leuco dérivés avec une ou deux fois leur poids de glycérine à 150–180°, les produits obtenus ont une teinte beaucoup plus vive [6]. Lorsqu'on fond à haute température les dérivés formylés de la m-phénylène ou m-toluylène diamine avec des sels ammoniacaux, on obtient des composés basiques orangés qui appartiennent à la classe des acridines [7] (Geigy). Enfin les acridines ont été chauffées sous pression avec l'aldéhyde formique seule ou en présence d'amines aromatiques [8], ou bien on a traité les bases par les acides gras monobasiques [9].

On a préparé des dérivés de l'acridinium jaunes, orangés et rouges en éthérifiant les acridines ou leurs leucodérivés par l'acide chlorhydrique et l'alcool sous pression [10]; jusqu'ici on avait employé des agents d'alkylation plus puissants tels que les éthers sulfuriques ou les iodures alcooliques. Cependant la société pour l'industrie chimique de Bâle a pu opérer également l'éthérification à l'aide de l'alcool et de l'acide sulfurique [11]. Les dérivés benzylés se préparent facile-

(1) Farbenfabriken Bayer, D. R. P. 150, 440, 7 octobre 1902.
(2) Cassella. D. R. P. 149332, 22 juillet 1902.
(3) Ullmann, *D. ch. g.*, t. XXXVI, 1017, 1027.
(4) Balzner, *D. ch. g.*. t. XXXVII, 3077.
(5) Farbwerke de Mühlheim, D. R. P. 144092, 11 mai 1902.
(6) Badische Anilin und Soda Fabrik, D. R. P. 151206, 26 juillet 1903 et 151207, Br. anglais 17768.
(7) D. P. R. 149409, 10 mars 1903, 149410. Br. 11882, 25 mai 1903.
(8) Cassella, Br. anglais 19486, 30 septembre 1091, 21773, 29 octobre 1901.
(9) Farbenfabriken Bayer, Br. anglais 11666, 22 mai 1902.
(10) Farbwerke Hœchst, Br. anglais 9126, 19 avril 1902.
(11) Br. anglais 15659, 14 juillet 1902.

ment par simple action du chlorure de benzyle sur les amido ou les alkylamidoacridines (Farbwerke de Hœchst, Br. anglais 2440, 30 novembre 1901.)

Une méthode nouvelle d'obtention des acridines, qui est due à la Badische Anilin und Soda Fabrik consiste à chauffer ensemble l'anhydride phtalique, la métatoluylène diamine et son chlorhydrate. Vers 145° on constate une réaction très vive, très probablement due au départ d'ammoniaque et d'acide carbonique. Ce qui peut s'expliquer ainsi :

[Schéma : deux molécules de métatoluylène diamine (AzH^2, CH^3) et l'acide phtalique (C|O|OH, COO|H), avec élimination de H^2, AzH^2, H, H, O, OH et COO ; = acridine à deux noyaux portant AzH^2 et CH^3, liés par Az et C, le C portant un noyau benzénique]

Colorants azoïques. — Le nombre de colorants azoïques déjà si grand, s'est encore accru considérablement cette année. D'après les calculs de M. Bülow, il peut exister environ 3 160 000 colorants azoïques. Aussi, quoique nous soyons encore très loin de les connaître tous, le besoin d'une classification et d'une nomenclature spéciale se fait déjà sentir maintenant. Le problème est étudié de divers côtés (1).

Parmi les travaux théoriques relatifs aux azoïques et qui sont fort peu nombreux, nous citerons une formation curieuse de colorants azoïques décrite par MM. Bamberger et A. Wetter (2). Quand on traite le nitrobenzène par l'amidure de sodium il se forme une petite quantité de diazoïque qui peut être mise en évidence par sa combinaison avec le β-naphtol.

$$C^6H^5 - AzO^2 + NaAzH^2 = H^2O + C^6H^5 - Az : Az - ONa$$

M. Thiele (3) a signalé l'existence de deux chlorhydrates d'amidoazobenzène le chlorhydrate ordinaire qui est bleu noir, et un autre qui est faiblement coloré en rose et qui s'obtient en traitant la base par le gaz chlorhydrique au sein de l'éther

M. Pozzi-Escot a indiqué récemment (4) que le dinaphtol ββ est susceptible de se combiner aux diazoïques ou aux tétrazoïques pour donner des colorants. Cette assertion invraisemblable *a priori* a été relevée par M. Julius de la Badische Aniline und Soda Fabrik (5) qui en a démontré l'inexactitude. Il est probable que le dinaphtol de M. Pozzi-Escot dont les analyses ne sont pas données était en majeure partie du β-naphtol inaltéré.

Azoïques pour coton. — Tandis que dans les revues des années précédentes, les colorants azoïques directs constituaient un chapitre important parmi les nouveaux dérivés azoïques, il n'en est pas de même cette fois

On doit évidemment attribuer ce fait à la concurrence des colorants soufrés. Ceux-ci permettent en effet de réaliser presque toutes les nuances obtenues jusqu'ici avec les azoïques, mais ils présentent sur ces derniers l'avantage considérable d'être beaucoup plus résistants au lavage.

On a cherché à transporter cette solidité spéciale des colorants sulfurés en introduisant du soufre dans la molécule des azoïques. C'est ainsi que la Société pour l'industrie chimique de Bâle prépare des azoïques dérivés de sulfocyanures aromatiques. Quand on traite le dinitrochlobenzène en solutien alcoolique par le sulfocyanure de potassium, il y a échange de l'atome de chlore contre le radical C-AzS. Le dinitrosulfocyanate de phényle est ensuite réduit partiellement par le sulfure d'ammonium ou complètement par le fer et l'acide acétique. On obtient alors les deux bases.

[Noyau benzénique portant SCAz, AzH^2 et AzH^2] et $C^6H^3 \begin{cases} SCAz \\ AzO^2 \\ AzH^2 \end{cases}$

(1) Ludwig Paul, *Zeitschr. f. ang. Chem.*, **1904**, 1809. — (2) *D. ch. G.*, t. XXXVII, 629. — (3) *D. ch. G.*, XXXVI, 3965. — (4) *C. R.* **1904**, 1618. — (5) *Zeitschr. f. Farben und Textil Industrie*, **1905**, p. 12.

qui sont diazotées et combinées aux amines ou aux phénols. Ce qui est très intéressant c'est que ces dérivés diazoïques qui sont très solubles dans l'eau teignent le coton de sorte qu'on peut s'en servir pour la production directe des colorants sur la fibre. Enfin les azoïques produits en substance sont employés en teinture à la manière des colorants sulfurés, c'est-à-dire qu'ils sont dissous dans les sulfures alcalins. Ces nouvelles bases peuvent aussi être elles-mêmes combinées aux diazoïques d'autres amines, en qualité de seconds composants [1]. Les rouges dérivés des azoxydiamines tels que le rouge Saint-Denis, la Rosophénine, possèdent la précieuse propriété d'être solides aux acides ; des colorants analogues sont obtenus en combinant les dérivés tétrazoïques des azoxy ou des azodiamines avec l'acide amidonaphtolsulfonique 2, 5, 7 [2].

Parmi les polyazoïques compliqués, à citer les colorants noirs obtenus en combinant une p-diaminetétrazotée avec 1 molécule d'acide p-amidonaphtolsulfonique, diazotant et combinant à 2 molécules d'acétyldiamidobenzène ou d'acétyldiamidotoluène de la constitution [3].

AzH — $COCH^3$ / — AzH^2 / AzH^2 et AzH — $COCH^3$ / CH^3 — / — AzH^2 / AzH^2

Les colorant bleus qui s'obtiennent en combinant l'acide 2, 4, 8 (α) naphtylamine disulfonique avec l'α-naphtylamine, diazotant et combinant à l'acide de Clève (acide α-naphtylamine-sulfonique) rediazotant ou combinant à une amine ou un phénol (acide amidonaphtolsulfo dioxynaphtalinesulfo etc.). Ce sont des bleus ou des noirs, pouvant encore être diazotés et copulés sur fibre.

Lorsqu'on traite un amidonaphtol par l'acide monochloracétique, on obtient une glycine qui peut être combinée à une tétrazodiamine. La solubilité des produits est ainsi augmentée [4].

Les éthers dialcoylés de la p-diamido-hydroquinone peuvent servir de matière première à la préparation de colorants substantifs. Ainsi l'éther diméthylique de la monoacétyl p-diamidohydroquinone est diazoté, combiné à l'acide de Clève rediazoté, puis combiné à l'acide 2 amido 8 naphtol, 6 sulfo ou 2,6 naphtoldisulfo et enfin desacétylé, fournit sur coton un bleu violacé, qui peut être rediazoté sur fibre et combiné au β-naphtol. La nuance passe au bleu vert solide [5]. Il est probable que le même colorant s'obtient d'après la Badische Anilin en diazotant la nitroamidodiméthylhydroquinone : la combinant à l'acide naphtolsulfonique, 2,6 réduisant le groupe nitré puis diazotant et copulant avec l'acide de Clève [6].

OCH^3 / — AzH^2 / AzO^2 — / OCH^3

Les pyrazolones résultant de la combinaison des hydrazinaphtols avec l'acide dioxytartrique peuvent se combiner avec les diazoïques, le reste diazoïque se plaçant dans le noyau naphtalénique. Ces colorants sont substantifs et sont très solides [7].

Azoïques pour laine. — Comme nous l'avions indiqué dans la revue de l'année 1903, la préoccupation qui domine dans les recherches de nouveaux colorants pour laine c'est l'obtention d'azoïques renfermant un groupement OH en ortho par rapport au chromophore. Cette condition seule n'est pas suffisante, il faut qu'il y ait encore dans la molécule en para ou en ortho, par rapport au groupement azoïque des groupes substitués soit acides soit basiques. Les teintures obtenues avec ces matières colorantes, sont alors susceptibles de fournir par un chromage ou un cuivrage des nuances foncées extrêmement solides.

Pour arriver au but ainsi défini, on peut partir d'o-amidophénols diversement substitués qu'on diazote et qu'on copule avec les amines ou les phénols, ou bien on peut partir de certaines diamines possédant dans leur molécule en ortho un groupement acide qui dans certaines conditions se trouve remplacé par le radical OH, donnant ainsi des orthoxyazoïques.

Colorants dérivés de l'o-amidophénol. — Les matières colorantes du type le plus simple

(1) Br. français 337329 et addition du 19 janvier **1904**.
(2) Société pour l'industrie chimique Br. anglais 27630, 13 décembre **1903**.
(3) Farbenfabriken Bayer, D. R. P. 151204, 4 octobre **1902**.
(4) K. Œhler, D. R. P. 152679, 15 mai **1902**.
(5) Farbwerke, D. R. P. 139286, Br. anglais 14576, 30 juin **1902**.
(6) D. R. P. 141398, juillet **1902**.
(7) Farbenfabriken, D. R. P. 138902.

peuvent s'obtenir de deux manières différentes. On combine le diazo-paranitro-orthoamidophénol à un composant X puis on réduit le groupe nitré, ou bien on diazote et combine le p-acétylamido-o-amidophénol puis on saponifie [1] On arrive ainsi après un chromage à des nuances très solides au lavage.

OH — Az = Az — X — AzH^2

L'acide acétyldiamidophénol sulfonique 1, 3, 4, 5, qui s'obtient en sulfonant l'acétyl p-amidophénol, puis nitrant le dérivé sulfoné formé, et enfin réduisant, peut être diazoté et combiné aux amines ou aux phénols. Les colorants teignent la laine et deviennent noirs ou bleus après chromage [2]. Des colorants se distinguant très peu de ceux-ci sont obtenus en partant du p-acétyl-amido-o-amidophénol [3].

OH — AzH^2 — AzH ($COCH^3$)

Ces produits sont les colorants non sulfonés correspondants à ceux du brevet précédent. On peut aussi se servir du dérivé nitré de l'acétyldiamidophénol. Il s'obtient facilement en nitrant le p-acétylamidophénol en solution sulfurique puis le soumettant à la réduction partielle au moyen du sulfure de sodium ce qui fournit le composé :

OH — AzO^2 — AzH^2 — AzH ($COCH^3$)

Combiné aux acides amidonaphtolsulfoniques il donne des bleus solubles [4] devenant très résistants après chromage [5].

Un autre moyen d'obtenir des dérivés o.hydroxylés c'est de partir d'un composé substitué en ortho par un groupement négatif chloré ou sulfoné. Nous avons déjà insisté sur l'importance de ce procédé qui est dû à la Badische Anilin und Soda Fabrik dans la revue précédente (Voir *Moniteur scientifique* 1903, p. 716). De nouvelles applications ont été faites dans le même ordre d'idées. Ainsi, la dichloroacétyl α-naphtylamine 2,5 est sulfonée, puis le groupement acétyl est saponifié. L'acide α-naphtylamine dichlorosulfonique est diazoté et quand on le traite par des sels alcalins suscep-tibles de fixer HCl l'atome de chlore situé en 2 est remplacé par OH.

AzH. $COCH^3$ — Cl — Cl

Az = Az — Cl — Cl — SO^3H — Cl + KOH = Az = Az — Cl — OH — SO^3H — Cl + KCl

Ce diazoïque peut alors être combiné au β-naphtol pour donner un bleu très brillant [6].

On peut provoquer le remplacement de l'atome de Cl par OH, avant de combiner le diazoïque aux amines ou aux phénols comme on vient de le montrer, ou encore, lorsque la combinaison est effectuée. Par exemple, quand on réduit partiellement l'o-o-dinitrochlorobenzène parasulfonique, on arrive à la chloronitranilinesulfonique :

AzH^2 — Cl — SO^3H — AzO^2

Celle-ci est ensuite diazotée, combinée au β-naphtol et le colorant chauffé avec la soude ; on provoque ainsi le remplacement de Cl par OH [7]. On arrive à une réaction analogue si l'on traite de cette façon une naphtylamine α-sulfonée. La β_2 naphtylamine $\alpha_1\alpha_3$ β_4 sulfonique est diazotée puis traitée par un excès de carbonate de soude. Le groupe SO^3H est remplacé par OH et le colorant résultant de la combinaison avec le β-naphtol teint la laine en rouge devenant noir par chromage [8]. Avec les dérivés de l'α-naphtylamine le même phénomène se passe. Tous les acides α-naphtylaminesulfoniques renfermant le groupe SO^3H en la position 2, le remplacent par OH sous l'action des sels alcalins. L'acide α-naphtylamine trisulfonique 1,2,4,6, diazoté et chauffé

(1) Aktiengesellschaft de Berlin, Br. anglais 8406, 11 avril **1903**.
(2) Cassella, Br. anglais 3182, 10 février **1903**. — (3) Cassella, Br. anglais 22289, 15 octobre **1903**.
(4) Cassella, Br. anglais 24409, 10 novembre **1903**.— (5) Cassella, Br. anglais 3096, 8 février **1904**.
(6) Badische Aniline und Soda Fabrik, Br. anglais 16995, 4 août **1903**, D. R. P. 145906, 30 janvier **1902**. — (7) Badische, Br. anglais 12584, 2 juin **1902**.
(8) Farbwerke de Hœchst, Br. anglais 23993, 3 novembre **1902**.

avec la soude caustique à 50° se combine au β-naphtol. Le colorant ainsi obtenu est un ortho-oxyazoïque teignant la laine en brun, devenant noir par un chromage (1).

Enfin, parmi les composés plus compliqués, on a employé comme matières premières les dérivés des diamidophénols. Les colorants de la forme

$$R - Az = Az - C_6H_2(OH)(SO^3H) - Az = Az - R$$

qui teignent la laine en noir après chromage, s'obtiennent en tétrazotant la diamine et la combinant à 2 molécules d'amines de phénols, ou encore en préparant les azoïques du nitro-amidophénol, réduisant le groupe nitré, diazotant et combinant à une nouvelle molécule (2). Quand l'o-tétrazophénol p-sulfonique est combiné à 2 molécules de β-naphtol, on obtient également des noirs (3). Il est remarquable qu'on arrive aux mêmes produits si l'on part de l'acide diamidochlorobenzène p-sulfonique :

$$C_6H(Cl)(AzH^2)_2(SO^3H)$$

La combinaison tétrazoïque combinée aux amines ou aux phénols, donne avec le β-naphtol les mêmes colorants que les précédents. Donc l'atome de Cl a ici encore été remplacé par un oxhydryle (4).

Des colorants bleus pour laine de constitution relativement simple s'obtiennent en combinant les éthers alkyl de la monoacétyl p-diamidohydroquinone avec l'acide chromotropique (5).

$$AzH^2 - C_6H_2(OR)_2 - Az = Az - C_{10}H_3(OH)_2(SO^3H)_2$$

Azoïques pour laques. — On a poursuivi la recherche de colorants azoïques insolubles, solides et brillants pouvant servir à la confection de laques. Ces azoïques ont une constitution en général simple ; ce sont les monoazoïques obtenus en combinant les anilines substituées avec le β-naphtol ou ses dérivés.

Ainsi on arrive à des rouges pour laques en diazotant l'acide o-chloro m-toluidine p-sulfonique et combinant au β-naphtol (6) L'o-chloro-p-toluidine donne des rouges également (7), de même l'acide o-chloro-p-toluidine sulfonique :

$$C_6H_2(CH^3)(Cl)(SO^3H)(AzH^2)$$

qui s'obtient en sulfonant l'o-chloro-p-toluidine. On a déjà décrit les laques obtenues au moyen des sels alcalins terreux des azoïques résultant de la combinaison de l'acide 4-chloro-3-nitraniline-6-sulfonique avec le β-naphtol (D. R. P. 132968. Voir *Moniteur* 1903, p. 717). Il n'est pas nécessaire de préparer les sels alcalino-terreux, le sel sodique est suffisamment insoluble pour pouvoir être employé (8). L'isomère, c'est-à-dire la 4-chloro-5-nitraniline-6-sulfonique, donne des résultats analogues.

Les amines simples telles que l'aniline, la m-xylidine peuvent également servir à la préparation d'azoïques pour laques, il suffit de les combiner avec l'acide $\beta_1\beta_2$-oxynaphtoïque. Les amines sulfonées comme l'acide p-toluidinesulfonique, l'acide métachloanilinesulfonique, la p-phénétidine etc. — sont combinées, soit avec l'acide oxynaphtoïque ou le β-naphtol ; elles donnent des rouges insolubles (9).

On s'est aussi servi comme amine diazotable, de l'α-amidoanthraquinone ou de ses acides sulfoniques que l'on combine aux acides naphtolsulfoniques. Ces laques donnent des rouges plus ou moins bleuâtres (10).

(1) Badische, Br. anglais 27372, 14 décembre 1093. — (2) Farbwerke, D. R. P. 148212.
(3) Farbwerke, D. R. P. 147880 et 148213. — (4) Badische, D. R. P. 150373, 17 mars 1901.
(5) Farbwerke, Br. anglais 633, 9 janvier 1903.
(6) Farbwerke Hœchst, D. R. P. 145908, 26 septembre 1902.
(7) Badische, Br. anglais 6840, 21 mars 1904. — (8) Badische, Br. anglais 2469, 1er février 1904.
(9) Badische, D. R. P. 145911, 24 septembre 1901.
(10) Aktiengesellschaft, D. R. P. 145913, 145914, 145915, 146, 655.
(11) Farbenfabriken Bayer, Br. anglais 28563, 29 décembre 1903.

Anthracène. — Les dérivés de l'anthracène ont acquis tout récemment un intérêt considérable aussi bien au point de vue des applications pratiques auxquelles ils ont donné naissance, qu'au point de vue des travaux théoriques dont ils ont été l'objet. Nous examinerons tout d'abord les travaux purement scientifiques susceptibles de recevoir ultérieurement une application dans l'industrie.

MM. Haller et Guyot (1) ont entrepris des recherches ayant pour but d'appliquer aux groupements carbonyles de l'anthraquinone les réactions que donnent les composés organomagnésiens de Grignard avec les groupes cétoniques. Dans ces conditions, l'un des groupes CO, ou bien tous deux réagissent d'une manière normale et fournissent des composés qui pourraient jusqu'à un certain point se rattacher au triphénylcarbinol.

Ainsi le bromure de phénylmagnésium réagit sur l'anthraquinone en suspension dans l'éther pour donner successivement les deux réactions.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C^6H^4 + C^6H^5.\ MgBr = \begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \ \ \diagup OMgBr \\ C \\ C^6H^4 \diagup \ \ \diagdown C^6H^4 \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \ \ \diagup OH \\ C \\ C^6H^4 \diagup \ \ \diagdown C^6H^4 \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}$$

et

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C^6H^4 + 2(C^6H^5.\ MgBr) = \begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \ \ \diagup OMgBr \\ C \\ C^6H^4 \diagup \ \ \diagdown C^6H^4 \\ C \\ C^6H^5 \diagup \ \ \diagdown OMgBr \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \ \ \diagup OH \\ C \\ C^6H^4 \diagup \ \ \diagdown C^6H^4 \\ C \\ C^6H^5 \diagup \ \ \diagdown OH \end{matrix}$$

Dans le premier cas on obtient le phényloxanthranol, et dans le second le dihydrure d'anthracène p-dihydroxylé-p-diphénylé symétrique.

Ils ont également préparé le dihydrure d'anthracène triphénylé et se proposent d'étudier le dérivé tétraphénylé.

On a également pu faire entrer en réaction l'un des groupements carbonyles de l'anthraquinone en le condensant avec les phénols en présence de tétrachlorure d'étain. Avec le phénol ordinaire, il se forme un produit qui a vraisemblablement la constitution :

$$\begin{matrix} OH.\ C^6H^4 \diagdown \ \ \diagup C^6H^4 - OH \\ C \\ C^6H^4 \diagup \ \ \diagdown C^6H^4 \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}$$

La résorcine réagit de même en donnant un composé renfermant selon toute probabilité le noyau pyranique (2).

Nous avons déjà signalé dans la revue précédente (3) la préparation d'oxynaphtacènequinone en condensant l'α-naphtol avec l'anhydride phtalique en présence d'acide sulfurique. Les auteurs, MM. Deichler et Weizmann ont trouvé depuis, qu'en opérant à plus haute température c'est-à-dire vers 230° il se dégage de l'acide sulfureux, et on obtient la dioxynaphtacène quinone.

OH
CO
CO
OH

Ils se forme également une petite quantité d'acide sulfonique, lequel fondu avec la potasse donne la trioxynaphtacènequinone. Ce produit est soluble dans les alcalis avec une couleur rouge rubis, par suite de son insolubilité dans l'eau, il ne peut être employé en teinture qu'après une sulfonation. Il teint alors sur mordants (4).

Ces différentes oxynaphtacènequinones ont été nitrées puis réduites, mais les produits qui se forment sont difficiles à purifier et ne semblent pas présenter un grand intérêt (5).

Au contrairs une matière colorante qui a acquis une importance de premier ordre par suite de ses propriétés tinctoriales remarquables c'est l'*indanthrène* dont il a déjà été question dans la revue précédente. Grâce à la publication de plusieurs mémoires assez complets sur ce sujet la réaction qui donne naissance à l'indanthrène est un peu mieux connue. Rappelons que l'indanthrène a été découvert par M. Bohn de la Badische Anilin und Soda Fabrik en fondant la β-amidoanthraquinone ou son acide sulfonique avec la potasse (6). La masse fondue renferme le sel de potassium d'une hydroanthraquinoneazine qui, par un courant d'air, est oxydée et donne un mélange insoluble. Il se forme en général un mélange de deux produits dont l'un ou l'autre peut devenir prédominant suivant les conditions. Ces deux produits ont des propriétés très différentes et au point de vue tinctorial un seul est susceptible d'être utilisé ; il a été désigné sous le nom d'indanthrène A. On l'obtient comme produit principal dans la fusion de la β-amidoanthraqui-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 795 et 979. — (2) Scharwin et Kusnezof, *D. ch. G.*, t. XXXVI, 2020.
(3) *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 717. — (4) Deichler et Weizmann, *D. ch. G.*, XXXVI, 719.
(5) *D. ch. G.*, XXXVI, 2326. — (6) Badische, D. R. P. 129845, 129846, 135407.

none avec la potasse en présence d'un oxydant comme le nitrate de potasse. Si l'on opère à basse température ou en présence d'un réducteur c'est au contraire l'indanthrène B, qui devient le produit principal.

Lorsque la température à laquelle se fait la réaction est très élevée (320-350°) il ne se forme pas d'indanthrène, mais un produit jaune désigné sous le nom de *flavanthrène*. On peut séparer les deux indanthrènes A et B par suite de leurs différentes solubilités dans les solvants organiques tels que l'aniline, la nitrobenzine, la quinoléine ou encore en s'aidant de la différence de solubilité des sels sodiques de leurs produits de réduction, l'indanthrène A donnant le sel le moins soluble.

La question de la constitution de l'indanthrène à été étudiée de différents côtés [1] ; le travail le plus complet est celui de MM. Scholl et Berblinger. L'indanthrène possède la composition $C^{28}H^{14}O^4Az^2$ et son poids moléculaire déterminé par ébullitioscopie en solution quinoléique est de 384, la théorie 442.

La constitution peut être représentée de diverses manières. Tout d'abord pour arriver à la composition $C^{28}H^{14}O^4Az^2$, en partant de la β-amidoanthraquinone il faut qu'il y ait départ de 4 atomes d'hydrogène.

$$2\,C^{14}H^9O^2Az = C^{28}H^{14}O^4Az^2 + H^4$$

Cet hydrogène ne peut provenir uniquement des groupes amidés car le produit serait alors un azoïque ; or la réduction ne régénère par la β-amidoanthraquinone donc la formule azoïque doit être écartée. Comme d'autre part l'indanthrène ne renferme pas de groupe amidé libre il est certain qu'une partie de l'hydrogène provient des groupes AzH^2 et l'autre des noyaux. Il y a deux manières de concevoir cette condensation en supposant qu'elle se fasse en ortho, comme cela est très vraisemblable ; on aura les deux formules suivantes :

CO — CO — AzH — AzH — CO — CO (I) et CO — CO — AzH — AzH — CO — CO (II)

La formule I qui est celle d'une orthodiazine est peu vraisemblable, car la réduction des orthodiazines fournit en général des diamines, ici il n'en est rien. La constitution la plus probable est donc celle d'une dihydroanthraquinone-azine.

Cette constitution s'accorde d'ailleurs parfaitement avec les propriétés de l'indanthrène. L'oxydation enlève les deux atomes d'hydrogène de la dihydroazine et donne une base $C^{28}H^{12}O^4Az^2$. qui est l'anthraquinoneazine.

$$C^6H^4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle C\,H^2\left\langle{}^{Az}_{Az}\right\rangle C^6H^2\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle C^6H^4$$

Elle possède les réactions typiques des azines, elle réagit avec l'ammoniaque, l'aniline etc.

On a objecté à la formule de l'indanthrène qu'elle est en contradiction avec ce que nous connaissons jusqu'ici de la coloration des corps.

En effet c'est par hydrogénation que l'azine donne le dérivé dihydrogéné qui est la matière colorante. Or la plupart des colorants donnent par la réduction des dérivés incolores, les leucodérivés ; il semble donc qu'il y ait là une contradiction. M. Scholl a répondu à ces critiques en montrant que dans l'indanthrène il y a en réalité plusieurs chromophores. Si nous comparons l'azine et son dérivé hydrogéné l'indanthrène.

$$C^6H^4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle C^6H^2\left\langle{}^{Az}_{Az}\right\rangle C^6H^2\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle C^6H^4 \quad \text{et} \quad C^6H^4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle C^6H^2\left\langle{}^{AzH}_{AzH}\right\rangle C^6H^2\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle C^6H^4$$

Il y a dans le premier 3 chromophores, les deux groupements de l'anthraquinone et une orthoquinoneazine ; dans le second il reste les chromophores de l'anthraquinone. Or, on connaît de nombreux exemples dans lesquels des produits deviennent plus colorés lorsqu'un des groupes

(1) Kaufler, *Berichte* t. XXXVI, 930, Bohn, *Berichte* t. XXXVI, 1258, Scholl, *Berichte* t. XXXVI, 3810 et Scholl et Berblinger, *Berichte* XXXVI, 3427.

chromophores disparaît. Ainsi la nitroquinone est jaune, la nitrohydroquinone est rouge, la nitrophénazine est jaune-verdâtre, la dinitrohydrophénazine est violette.

On peut s'expliquer ce fait en considérant que le chromophore qui disparaît ainsi est transformé en auxochrome ; il peut alors y avoir une augmentation de l'intensité de la coloration.

Les Farbenfabriken Bayer ont breveté (1) une catégorie de matières colorantes présentant, tant au point de vue de la constitution qu'à celui des propriétés tinctoriales, une grande analogie avec l'indanthrène. Ces produits s'obtiennent en chauffant les α-amido-β_2-bromoanthraquinones ou les β_1-amido-α_1-bromoanthraquinones ou leurs dérivés avec des agents faiblement alcalins et des sels métalliques.

Ainsi en chauffant à l'ébullition 10 parties d'α_1-β_2-dibromo-β_1-amidoanthraquinone en suspension dans 200 parties de nitrobenzène, avec 5 parties d'acétate de sodium anhydre et 0,5 p. de chlorure cuivrique il se forme un colorant qui se précipite. Traité par les réducteurs il donne une cuve d'où le coton est teint en bleu-vert. La réaction peut s'exprimer ainsi :

CO — Br — AzH^2 — CO Br + Br CO — AzH^2 — Br — CO = CO — Br — CO — AzH — CO — AzH — Br — CO

Quand on traite l'indanthrène en milieu sulfurique par le brome, on obtient un mélange de dérivé tri et tétrabromé désigné sous le nom d'*Indanthrène C* (2).

Dans une série de demandes de brevets, la Badische Anilin und Soda Fabrik a décrit une nouvelle classe de matières colorantes se rapportant à l'indanthrène et qui s'obtiennent en traitant la β-amidoanthraquinone par la glycérine en présence d'agents déshydratants. On obtient dans ces conditions (3) la réaction suivante :

$$C^{14}H^9O^2Az + 2(C^3H^8O^3) = 7H^2O + C^{20}H^{11}OAz$$

ce composé cristallise en aiguilles jaune, et renferme un nouveau groupement atomique désigné sous le nom de *benzanthrone*. La même réaction a fourni avec l'anthraquinone un composé $C^{16}H^{17}O$, la benzanthrone elle-même qui est représentée par la formule ci-contre :

CO

Ces composés fondus avec les alcalis fournissent des matières colorantes teignant en cuve comme l'indanthrène et ce qu'il y a de particulièrement remarquable c'est que la benzanthrone elle-même chauffée avec la potasse donne un colorant bleu violet teignant le coton *et ne renfermant pas d'azote*.

Ces colorants constituent les cyananthrènes.

Quant au flavanthrène, colorant jaune se formant dans l'action de la potasse sur la β-amidoanthraquinone à température élevée, il s'obtient également en oxydant la β-amidoanthraquinone par l'acide chromique (4). Pour le purifier on l'isole sous forme de son produit de réduction obtenu par l'hydrosulfite de soude (5). L'acide chromique peut naturellement être remplacé dans la préparation du flavanthrène par les autres oxydants (6).

L'Indanthrène qui possède sur l'indigo l'avantage d'une plus grande solidité à la lumière, est comme lui peu résistant au chlorage. La Badische Anilin und Soda Fabrik a trouvé ce résultat surprenant, qu'en traitant l'indanthrène par le chlore il est transformé en un produit dont les teintures résistent ensuite parfaitement au chlorage (7).

Lorsque dans la préparation de l'indanthrène on remplace la β-amidoanthraquinone par une diamidoanthaquinone soit 1,5 ; 1,8 ; 1,3 ; 2,6 ou 2,7, on obtient des colorants gris présentant les qualités précieuses de l'indanthrène (8).

Les dérivés plus simples de l'anthracène ont également été l'objet de recherches assez nombreuses. Dans une série de brevets, la maison Wedekind indique des procédés de préparation de la purpurine, de la flavopurpurine et d'acide anthraflavique à l'état de pureté. Ces procédés

(1) Br. anglais 7692, 31 mai **1904**. — (2) D. R. P. 138167. — (3) Oscar Bally. *Berichte* t. XXXVIII, p. 194.
(4) D. R. P. 139633, 13 septembre **1901**. — (5) D. R. P. 139634, add. à 133686. — (6) D.R.P. 141355, add. à 139633. — (7) D. R. P. 138167, 16 janvier **1902**, et D. R. P. 147872, 25 octobre **1902**.
(8) Badische, Br. anglais 712, 11 janvier **1904**.

reposent d'une manière générale sur les différences de solubilité que présentent les sels alcalins ou alcalino terreux de ces composés [1].

Parmi les polyoxyanthraquinones, l'acide purpurine monosulfonique se prépare aisément en oxydant l'acide anthraquinone-α-sulfonique par l'acide sulfurique fumant [2]. Il se forme d'abord des éthers sulfuriques qui doivent ensuite être saponifiés par les alcalis.

La constitution de ces acides est.

$$(SO^3H)C^6H^3 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle C^6H \langle \begin{matrix} OH\ (1) \\ OH\ (2) \\ OH\ (4) \end{matrix}$$

Les acides anthraquinones β-sulfoniques, chauffés avec de l'acide sulfurique, un sel de mercure et un oxydant comme le nitrite de soude ou l'acide arsénique fournissent des acides polyoxyanthraquinonesulfoniques [3].

L'oxydation de l'alizarine au moyen d'acide sulfurique fumant et d'acide borique réussit dans certaines conditions et fournit alors la trioxyanthraquinone 1, 2, 5 encore inconnue : elle teint sur alumine en rouge violacé et sur chrome en bleu-violet.

CO OH
— OH
OH CO

Les nouveaux acides ainsi préparés, ainsi que les nouveaux dérivés halogénés ou nitrés ont ensuite été condensés avec les amines aromatiques variées soit libres soit à l'état d'acides sulfoniques. On a obtenu ainsi un grand nombre de matières colorantes nouvelles dont les nuances varient du bleu-violet au vert. Le procédé de préparation étant toujours le même, nous n'insisterons pas sur ces produits qui présentent cependant sur les colorants du triphénylméthane l'avantage d'une solidité remarquable à la lumière. Un certain nombre d'entre eux ont été soumis à une investigation assez complète de la part de MM. Friedländer et G. Schick [4] qui en ont déterminé la composition et la constitution. Beaucoup de ces matières colorantes comme l'alizarinesaphirol, l'alizarinecyanine, l'alizarine-irisol, le bleu pur d'alizarine (alizarinereinblau), l'alizarinecélestol constituent des produits bien définis. Au point de vue chimique, ce sont des dérivés alphylamidés de l'anthraquinone. Pour en déterminer la constitution, on les soumet à l'hydrolyse ce qui fournit les oxyanthraquinones et les amines aromatiques qui entraient dans leur molécule. Il est plus facile d'hydrolyser leurs produits de réduction ; c'est ce dernier procédé qu'ont employé MM. Friedländer et Schick. Le vert d'alizarinecyanine réduit par le chlorure d'étain, en milieu chlorhydrique fournit de l'hydrure de quinizarine, de la p-toluidine et de l'acide p-toluidinesulfonique. L'alizarine-irisol donne également de l'hydrure de quinzarine et une petite quantité d'acide p-toluidinesulfonique, la constitution probable de ces deux produits est par conséquent.

$AzH.\ C^6H^3 \langle {}^{CH^3}_{SO^3H}$ — CO — CO — $AzH.\ C^6H^4CH^3$

Vert d'alizarine cyanine

et

$AzH.\ C^6H^3.CH^3.$ — CO — CO — OH

Alizarine irisol

L'alizarineirisol chauffé avec de l'acide sulfurique à 60 % pendant quelque temps, se transforme en un produit jaune brun azoté qui possède toutes les propriétés des acridines.

$AzH.\ C^6H^4.\ C^6H^3$ — CO — CO $= H^2O +$ CH^3 — Az — C — CO OH

(1) D. R. P. 137948, 12 octobre **1900**, 140127 et 140128. — (2) Br. anglais (Bayer) 17965, 19 août **1903**.
(3) Badische, Br. anglais 7394, 30 mars **1903**. — (4) *Zeitschr, f. Farben u Textilchemie*. t. II, p. 429 et t III p. 218.

La constitution du vert d'alizarine cyanine a été démontrée par sa synthèse par la condensation de l'hydrure de quinizarine avec la p-toluidine ce qui fournit le vert de quinizarine, puis sulfonation subséquente ce qui donne l'alizarine cyanine. Sa condensation s'effectue sur les deux hydroxyles de l'hydrure de quinizarine, mais dans certaines conditions on peut ne l'effectuer que sur un seul. Le vert d'anthraquinone GX de la Badische fournit à l'hydrolyse de l'acide sulfonique de l'hydrure de quinizarine, de la p-toluidine et de l'acide p-toluidinesulfonique. La constitution est établie par la synthèse en partant de l'α-nitroanthraquinonesulfonique qui est condensée avec l'acide p-toluidinesulfo, le produit ainsi obtenu est bromé puis condensé avec la p-toluidine.

Vert d'anthraquinone GX

Le bleu pur d'alizarine de Bayer donne à l'hydrolyse de son hydrure de l'acide p-toluidinesulfonique et de l'hydrure de quinizarine dans lequel on peut déceler des traces de brome. On l'obtient en bromant l'α-amidoanthraquinone puis condensant avec l'acide p-toluidinesulfonique. Sa constitution probable est :

Tous ces dérivés appartiennent à la série de la quinizarine, les dérivés des amidoanthraquinones 1,5 s'hydrolysent beaucoup plus difficilement ; sous l'influence du chlorure d'étain ils fournissent les produits de réduction sans produits de décomposition.

Les Farbenfabriken Bayer, ont décrit une série de nouveaux dérivés de l'anthracène présentant à côté du chromophore ordinaire de l'anthraquinone, le chromophore des oxazines (1).

Ces colorants se préparent en oxydant les orthooxy-α-alphylamidoanthraquinones et possèdent probablement la constitution des oxazines.

On les obtient en condensant les dérivés α-nitroorthohydroxylés de l'anthraquinone avec les amines et oxydant avec le bioxyde de manganèse, l'acide chromique etc. On arrive ainsi à des produits teignant la laine en nuances allant du violet au bleu-vert.

(*A suivre*)

(1) Br. français 326122, 5 novembre 1902.

ÉLECTROCHIMIE

La préparation électrique du fer et de l'acier.

Par **M. A. Neuburger.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, **1904**, p. 104.)

Ce n'est qu'au cours de ces trois dernières années que les essais de fabrication par voie électrique du fer et de l'acier ont donné quelques résultats, bien qu'ils aient été poursuivis depuis plus de trente ans d'une façon ininterrompue. L'année 1900 est une date mémorable dans l'histoire de ces recherches. C'est à cette époque que diverses installations ont été mises en exploitation et les résultats obtenus ont été surprenants. Non seulement les produits fabriqués ont été de qualité supérieure, mais encore ils l'ont été, suivant les conditions locales, à très bas prix. On a pu ainsi démontrer les avantages des méthodes électrothermiques sur les procédés purement chimiques.

Presque tous les procédés par lesquels on obtient le fer, l'acier et les divers alliages renfermant du fer sont excessivement simples. Et s'il a fallu tant de temps pour arriver au résultat actuel, cela provient d'une erreur commune à presque toutes les inventions antérieures à 1900. On obtenait un produit coûteux et impur parce qu'on laissait trop longtemps les matières provenant de la fonte des minerais entre les électrodes. On augmentait ainsi inutilement la résistance électrique et par conséquent le coût du procédé. On enrichissait, d'autre part, le fer libéré en carbone provenant des électrodes. On ne pouvait, en aucune façon, régulariser la quantité de carbone dissous, on ne pouvait, par conséquent, ni obtenir un produit de bonne qualité ni travailler d'une façon rationnelle. Ce n'est que lorsqu'on eut reconnu l'erreur du principe qu'on modifia d'un coup toute la situation. Tous les procédés actuels sont basés sur le principe de l'élimination rapide hors de la sphère d'action des électrodes du fer libéré et de la scorie produite : on opère ainsi, à bas prix, avec une faible intensité de courant et l'on obtient un produit qui se distingue par sa faible teneur en graphite.

Depuis 1900, l'électrométallurgie du fer a fait de rapides progrès. Il existe actuellement en Europe sept usines qui préparent le fer ou l'acier par voie électrique. Nombre d'autres établissements analogues se trouvent en Amérique (dont deux au Chili, pays qui par ses gisements et ses chûtes d'eaux se prête spécialement à l'électrométallurgie du fer). Il existe donc environ une douzaine d'usines électrosidérurgiques et plusieurs autres sont en voie de construction.

Les pionniers de l'électrosidérurgie sont Ernesto Stassano à Rome et l'ingénieur Héroult. Ce dernier désigne comme jour de naissance de la préparation electrique du fer le 12 décembre 1900, jour où il a pu expédier le premier wagon d'acier préparé par sa méthode. C'est à peu près à cette date que Stassano obtint les premiers produits satisfaisants. A Gysinge on a obtenu de l'acier par voie électrique dès le 14 mars 1900.

Procédé Stassano (1)

Parmi tous les procédés, celui de Stassano excite surtout l'intérêt par la méthode d'investigation suivie par l'inventeur. Stassano a cherché à obtenir au four électrique des aciers dont la composition fut déterminée d'avance. Comme matières premières, il utilise les minerais assez purs de la Haute-Italie et les soumet d'abord à une analyse minutieuse. Sur ces bases il détermine les additions à faire pour obtenir un fer de composition déterminée et une scorie se rapprochant autant que possible de la composition (SiO^2 + 4 bases). C'est celle-ci qui, comme l'ont montré les essais, présente au courant la moindre résistance. Le mode de calcul de Stassano est assez intéressant pour que nous l'expliquions par un exemple. Soient les compositions ci-dessous pour le minerai, le fondant et le charbon :

Minerai		Fondant	
Fe^2O^3	= 93,020 %	CaO	= 51,21 %
MnO	= 0,519 »	MgO	= 3,11 »
CaO + MgO	= 0,500 »	Fe^2O^3 + Al^2O^3	= 0,50 »
SiO^2	= 3,790 »	SiO^2	= 0,90 »
S	= 0,058 »	CO^3	= 43,43 »
P	= 0,056 »		
H^2O	= 1,720 »		

(1) *Berg. und Hüttenm. Ztg.*, **1903**, XL, 481. — *Eisenzeitung*, **1903**, XX. 217. — *Electrical World and Engineer*, XXXVII, 737, 847. — *Electrochemical Industry*, **1903**, VII, 247. — *Elektrochem Z.* **1901**, VIII, 16 ; **1903**, X, 123, 168. — *L'Electrochemie*, **1899**, VIII, 121. — *Elektrotechnische Rundschau*, **1902-1903** XX, 136. — *Elektrotechnische Zeitschrift*, **1903**, IV, 65. — *L'Elettricità*, **1901**, XI, 161. — *Eng. Min. Journ.*, LXXV, 524. — *Jahrbuch für Elektrochemie*, **1899**, 320, 552. — *Eng. News*, **1901**, 2 mai. — *L'industrie électrochimique*, **1901**, V, 29 ; **1902**, I, 4 ; **1903**, V, 27 — *Journal de l'Electrolyse*, **1900**, C, 2 ; CIX, 1 ; **1901**, CX, 2 ; CXI, 3 ; CXII, 1 ; CXVII, 1 ; CXXIX, 1 ; CXXX, 1 ; CXXXI, 1 ; **1902**, CXLII, 2 ; CXLV, 3 ; CXLIX, 11 ; CL, 3 ; CLI, 3 ; CLIII, 2 ; CLIV, 1. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **1902**, XX, 816. — *Kalender für Elektrochemiker*, **1904**, 528. — *Le Mois scientifique et industriel*, **1903**, XLIII, 10. — Brevets D. R. P. 141512, 25 mai **1898**. — D. R. P. 144156, 12 mars **1902**. — Angleterre, 11604, **1898**. — France, 278183. 23 mai **1998**. — France, 319404, 8 mars **1902**. — *Science Abstracts*, **1900**, V, 418. — *Scientific American*, **1900**, Nr. LXXXII, 68. — *Stahl u. Eisen*, **1899**, XVI, 727. — *Vortrag in der Elektrotechn. Gesellsch. Köln*, 29 octobre **1902**. — *Z. f. Elektrochem*, V, 379 ; VI, 221 ; VIII, 61, 852 ; IX, 555.

CHARBON

C	= 90,42 %
Cendres	= 3,88 »
H^2O	= 5,70 »

1000 grammes de minerai renferment 930,2 gr. Fe^2O^3 ou 5,81 mol. Fe^2O^3, ce qui nécessite, pour la réduction 5,81 × 3 molécules ou 5,81 × 3 × 12 = 209,16 gr. C. il faudra donc employer $\frac{219,16}{90,42} \times 100 = 231,4$ grammes du charbon analysé ci-dessus.

1000 grammes de minerai renferment 37,9 gr. = 0,63 mol. SiO^2. Il faudra donc pour former la scorie, 0,63 × 2 = 1,26 mol. de bases.

Or, 1000 grammes de minerai contiennent 6,19 gr. ou 0,087 mol. MnO et 5,0 gr. ou 0,104 mol. (CaO + MgO). Il faut donc ajouter au minerai encore 1,26 — (0,087 + 0,104) = 1,069 mol. de bases Or, il résulte de la composition du fondant qu'il renferme sur 100 gr.

CaO	0,914 mol.
MgO	0,078 »
(Al^2O^3 + Fe^2O^3)	0,004 »
SiO^2	0,015 »

A 0,015 mol. SiO^2 correspond 0,030 mol. de bases. On peut donc dire que 100 grammes de fondant équivalent à 0,996 — 0,030 = 0,966 mol. de bases. On devra donc prendre $\frac{1,069}{0,966} \times 100$ grammes = 111 grammes de calcaire pour combiner l'acide silicique du minerai.

Le mélange à traiter aura donc la composition suivante :

Minerai	1 000
Charbon	231
Fondant	171

En général il y a quatre sortes de minerais que Stassano traite par son procédé et dont voici la composition :

	Magnétite	Hématite	Limonite	Limonite
Fe^3O^4	78,400	—	—	—
Fe^2O^3	—	88,850	80,930	73,840
MnO	0,700	0,470	0,567	0,567
SiO^2	8,650	2,960	1,970	1,970
Al^2O^3	7,330	3,420	2,152	5,153
CaO	2,100	0,870	0,590	0,590
MgO	1,030	—	—	—
S	0,055	0,078	0,070	0,070
P	0,008	0,093	0,124	0,124
Matières organiques	—	2,561	12,630	15,550

L'hématite provient de l'île d'Elbe, la magnétite de la vallée d'Aoste et du cap Calamita, les limonites de la vallée de Camonica et du val Trompio, province de Brescia.

Les minerais sont pulvérisés et, si leur nature le permet, traités d'abord au séparateur magnétique. Si c'est possible on les emploie aussi directement.

On broye finement aussi le fondant et le charbon et on comprime tout le mélange en briquettes avec addition d'un peu de goudron. Cette manutention a pour but de prévenir toute séparation des éléments du mélange dans le four et d'assurer la stricte constance du produit obtenu. Si cette préparation est avantageuse à ce point de vue, elle élève, par contre, notablement les frais du procédé Stassano. L'inventeur s'occupe donc de trouver un procédé permettant de la supprimer afin d'abaisser encore son prix de revient. Le goudron servant d'agglomérant prend aussi part à la réaction, de sorte qu'il faut connaître sa composition et surtout sa teneur en carbone. Stassano procède comme il suit : Il chauffe un poids donné de goudron à 800-900° et pèse le résidu. Il obtient ainsi la teneur en carbone et réduit le charbon ajouté au minerai proportionnellement à cette teneur. Le goudron généralement employé renferme :

Hydrocarbures.	46,5 %
Carbone	59,2 »
Cendres	0,27 »

En faisant varier la teneur en carbone du mélange on obtient n'importe qu'elle espèce de fer ou d'acier et la composition peut en être déterminée *a priori*. Si l'on veut préparer un alliage quelconque de fer on ajoute directement dans les briquettes le composé voulu. Stassano fabrique ainsi de l'acier chromé, de l'acier au tungstène etc., de n'importe quelle teneur.

Les briquettes sont préparées en comprimant le mélange à la presse hydraulique. Comme charbon, on emploie du charbon de bois très pur en morceaux de 4 à 5 centimètre de côté.

Stassano a souvent modifié son modèle de four avant d'arriver à son dernier type qui constitue un four électrique à réverbère (*fig.* 1 et 2). Dans celui-ci, les briquettes pénètrent par un entonnoir latéral et passent ensuite à l'état de fusion entre les électrodes où la réduction s'opère. Le modèle de four le plus récent se distingue des précédents en ce qu'il est entièrement mobile autour d'un axe oblique s'écartant de la verticale. Grâce à cette inclinaison de l'axe du four, sa rotation provoque le mélange des matières

placées en haut et en bas. En accroissant cette disposition, Stassano pense arriver à supprimer le briquettage de la charge. Les éléctrodes sont refroidies par une circulation d'eau et sont inclinées vers la base du four, la charge glisse ainsi le long d'elles et il ne se produit aucun trouble pouvant augmenter la résistance électrique.

De même qu'il calcule la composition de son mélange à partir des analyses des matières premières, Stassano a cherché à déterminer la consommation d'électricité à partir de données thermochimiques en s'appuyant sur la formule de Gin et Leleux :

$$t = \frac{1}{A}\left(\frac{1}{S}\right)^2 \frac{R}{c}$$

et sur celle qui sert à calculer l'effet Joule

$$h = 0,24\, i^2 R \theta$$

R = résistance de la gaine gazeuse S = section de l'électrode.
c = chaleur spécifique du gaz t = température de l'arc.

Mais il reconnut que ces deux formules ne s'appliquent pas au cas du four électrique. La raison en est qu'aux températures auxquelles on opère, les gaz environnant les électrodes sont sûrement dissociés et que l'analyse ne fournit pas d'indice sur leur composition, puisqu'ils se recombinent dès qu'ils sortent de la zone à température très élevée. Il en résulte, comme l'avait déjà montré Kershaw, que les valeurs de R et de c de la formule de Gin et Leleux ne pourront jamais être déterminées expérimentalement ni pour le four Stassano ni, en général, pour aucun four électrique. On ne peut pas non plus se baser sur les réactions théoriques pour prévoir les effets thermiques, car la température du four électrique est bien supérieure à celles correspondant à ces réactions. Il ne restait donc à Stassano qu'à déterminer expérimentalement l'effet thermique de son four.

Il détermina que sur 84 012 072 calories apportées au four, 52 524 805 calories avaient été utilisées, cela représente un rendement de 61,33 %.

Les frais de production concordent aussi avec ce rendement favorable.

Pour produire 1000 kilogrammes d'acier on consomme 1600-1700 kilogrammes de minerai. En prenant comme base les prix et conditions italiens on calcule comme il suit le coût de fabrication de l'acier. (Il est bon de remarquer que ces prix ont tous été vérifiés, sauf les frais généraux o par M. H. Goldschmidt envoyé comme représentant du Bureau allemand des brevets d'invention, ce qui leur donne un réel caraetère d'autenthicité).

1 600 kilogrammes de minerai à marks 12 les 1 000 kilogrammes. . . .	Marks	19,20
Broyage des dits » » 4 » »	»	3,84
200 kilogrammes de fondant » 4 » »	»	0,80
250 » de coke » 36 » »	»	9,00
Broyage des dits » 46 » »	»	0,40
190 kilogrammes d'agglomérant » 56 » »	»	10,64
Consommation d'électrodes 12 kil. » 240 » »	»	5,40
Entretien du jour	»	2,88
Salaire des ouvriers	»	9,60
Outils	»	4,80
4 000 H. P. heure à 0,00456 Pf	»	2,40
Frais généraux	»	18,24
—	»	2,40
Total.	Marks	89,60
A déduire valeur de l'énergie renfermée dans les gaz dégagés	Marks	14,40
Frais de production réels	Marks	75,20

En ce qui concerne le dernier poste, il est à remarquer que le procédé Stassano présente un avantage particulier : l'oxyde de carbone formé au cours de la réduction peut être employé avec avantage pour chauffer les fours servant au raffinage du métal. Il se dégage, par kilogramme de fer produit, 0,666 d'oxyde de carbone qui donnent en brûlant 1622 calories.

Cette quantité de chaleur est supérieure à celle consommée dans la réduction (1314 calories), de sorte qu'en fait le procédé donne un gain d'énergie. Il résulte aussi du calcul précédent, en tenant compte de quelques pertes et variations de la consommation d'énergie non prises en considération, qu'il faut 2,5 — 3 H. P. heure pour produire 1 kilogramme de fer.

Stassano n'emploie pas toujours du minerai pour préparer l'acier, il se sert aussi de fonte et de déchets de diverse nature : dans ce cas la consommation d'énergie est naturellement plus faible. On peut employer aussi des « charges mixtes », mélange de minerai et de fonte ou de déchets.

Stassano a mis en marche, le 14 juin 1903, un troisième modèle de son four. C'est le four tournant dont nous avons parlé ci-dessus. Les résultats que nous avons indiqués ont été obtenus avec deux fours d'essai, à la station de Darjo sur le lac d'Iseo. Ces appareils ont été mis hors service depuis la construction du nouveau modèle établi avec l'aide du gouvernement italien dans la fonderie royale de Turin.

Ce nouveau four consomme 120-140 kilo-watts et produit journellement 2500-3000 kilogrammes d'acier. Le plus petit des deux fours de Darjo, le modèle le plus ancien, avait été coustruit pour 100 H. P. ; la force était fournie par 2 dynamos de 300 H. P. dont le courant était transformé d'abord à 50-60 volts puis à 80 volts, l'intensité étant de 1000 ampères. Le second four de Darjo absorbe 500 H. P. La tension est de 170 volts, l'intensité de 2000 ampères, le courant est alternatif. Ces chiffres sont approxi-

matifs. Le réglage du courant se fait en écartant ou rapprochant les électrodes à la main en suivant les indications du voltmètre et de l'ampèremètre. La tension, plus faible au début de l'opération, monte lentement, redescend pour atteindre à la fin un nouveau maximum pendant environ 20 minutes.

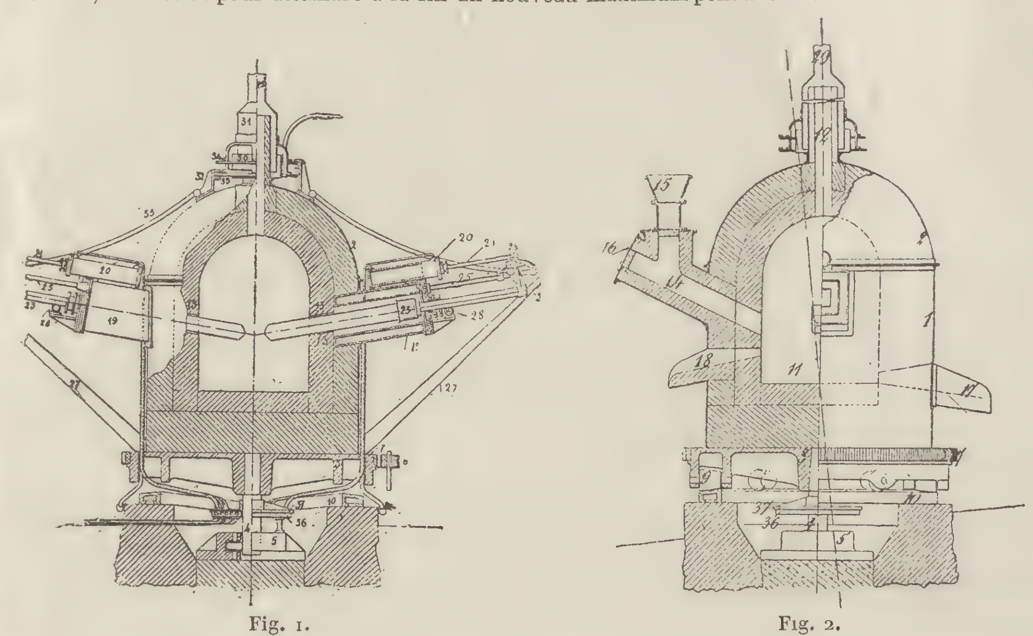


Fig. 1. Fig. 2.

Au début, l'usure des électrodes était très forte. Stassano est parvenu à l'abaisser à 4 centimètres environ par heure de marche. De même, au début, la fusion des supports des électrodes en cuivre se produisit souvent. Mais tous les inconvénients ont été évités en munissant les électrodes d'une forte circulation d'eau et en les inclinant vers le fond du four. La charge, métal et scorie, glissent ainsi rapidement sur elles et le fer n'a pas le temps de se carburer. On obtient ainsi un produit très pur, de teneur voulue en carbone. De même pour éviter que le métal se carbure dans le creuset, on a substitué un revêtement en magnésie au revêtement initial de graphite.

Bien que nous en ayons parlé à diverses reprises, nous allons encore revenir sur lapureté du métal obtenu dans ces conditions extraordinaires de bon marché. C'est que Stassano a beaucoup progressé aussi dans ce sens. Dans les premiers essais au four de 100 H. P., la teneur en carbone était plus forte qu'on ne le désirait par suite de l'attaque des électrodes. Mais depuis on a obtenu des aciers très durs à 1,02 % Mn et 2,06 % Cr en employant le minerai manganifère de Camonica. Les aciers obtenus aujourd'hui ont exactement la teneur prévue. Nous donnons ci-dessous les résultats de quatre analyses de Stassano, effectuées sur des aciers préparés au plus grand des fours de Darfo.

	I	II	III	IV	Moyenne
Fe	99,695	99,647	99,704	99,690	99,684
Mn	0,068	0,106	0,095	0,109	0,094
Si	0,021	0,048	0,022	0,028	0,029
S	0,108	0,075	0,062	0,046	0,061
P	0,024	0,005	0,025	0,013	0,017
C	0,084	0,120	0,092	0,113	0,102

D'autres échantillons provenant de Darjo et analysés par Goldschmidt, ont donné les résultats suivants.

	I	II	III	IV	V
C %	0,04	0,04	0,17	0,09	0,77
Mn %	0,05	0,12	0,07	0,18	0,65
Si »	—	—	traces	traces	0,04
P »	—	—	0,02	—	—
S. »	—	—	0,05	—	0,04

Un acier au chrôme, analysé aussi par Goldschmidt, renfermait :

C. . . . . 1,51 % Mn. . . . . 0,26 % Cr. . . . . 1,22 %

Procédé Héroult (1)

Héroult et la « Société Electrométallurgique française » à la Praz, en Savoie, possèdent un grand nombre de brevets de fours et de procédés pour l'électrométallurgie du fer, de l'acier et des alliages de fer les plus variés. Parmi tous ceux-ci, il en est un que l'on a pu appeler à bon droit « le Bessemer électrique ». En conformité avec un procédé indiqué d'abord par de Laval, tout contact entre les électrodes et le métal y est supprimé. A la Praz on se sert exclusivement de cet appareil.

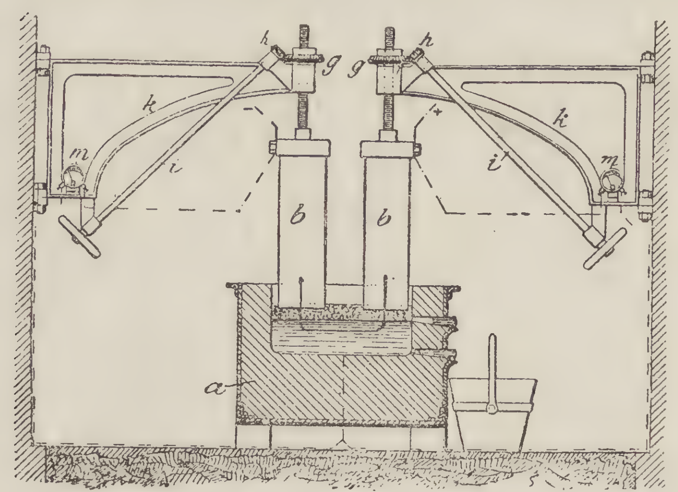


Fig. 3.

L'installation de la Praz fournit journellement six tonnes d'acier. Pendant les périodes où l'eau est abondante, l'excès de force est employé à l'obtention de la fonte par voie électrique. La production de l'année dernière a été d'environ 300 tonnes. On projette actuellement la construction à Granbergsdal (Suède) d'une usine exploitant les procédés Héroult.

D'après une communication personnelle et récente de Héroult on est arrivé à préparer actuellement à la Praz, outre la fonte, de l'acier et des alliages d'acier très divers. On fabrique aussi de l'acier Thomas de qualité excellente et les meilleures qualités d'acier dur et doux ne le cédant en rien à l'acier fondu au creuset. On est également arrivé à abaisser à 150 kilowatts-jour le quantum de force nécessaire à la production d'une tonne d'acier.

Héroult indique la composition suivante pour un acier fabriqué à la Praz :

$$C = 0{,}60\ \% - 1{,}8\ \% \quad Mn = 0{,}15\ \% \quad Si = 0{,}03\ \% \quad P = 0{,}003\ \% \quad S = 0{,}007\ \%.$$

Le principe de Laval, qu'Héroult a appliqué dans son procédé, afin de séparer complètement le métal des électrodes, est le suivant : Par fusion du minerai, ou, comme à la Praz, on traite de la fonte et des riblons, par addition d'un fondant approprié, on provoque, sur le bain métallique, la formation d'une couche fluide dont la résistance électrique est supérieure à celle du métal. Cette scorification peut se faire soit dans un four électrique accessoire si l'on part du minerai additionné de fondant, soit dans le Bessemer électrique lui-même si l'on traite pour acier la fonte et les riblons. Quoiqu'il en soit, lorsque dans ces conditions on plonge dans la couche de scorie les deux électrodes de façon qu'elles ne touchent pas le métal, le courant passe de l'anode à la cathode qui lui est parallèle par le chemin de moindre résistance. Ce chemin est le suivant : anode — couche mince de scorie — métal — couche mince de scorie cathode, tandis que la scorie placée directement entre les deux électrodes agit comme isolant. Il n'est pas nécessaire qu'il se forme un arc électrique, l'échauffement se produit par le passage même du courant. Au cours de l'opération il est très important que les électrodes soient toujours plongées dans la scorie de façon telle que la couche existant entre les électrodes et le métal reste plus chaude et, partant, plus conductrice que la couche horizontale séparant les électrodes. Ce n'est qu'ainsi que le courant suivra le chemin voulu. Il faut donc constamment surveiller l'ampèremètre et le voltmètre pour régler la hauteur des électrodes.

Comme nous l'avons dit le four de Héroult appliquant ce principe (fig. 4) est nommé le « Bessemer électrique ». En fait, en grandeur et en forme il ressemble aux petits convertisseur qu'on a construits au cours de ces dernières années et surtout à celui du système Raapke. Il consiste en une chemise de tôle garnie intérieurement d'un revêtement réfractaire *a*. La charge est introduite par le haut, après qu'on a ouvert le couvercle *b* ; *c* est une ouverture par où s'échappent les gaz et la fumée. Au moyen d'un système à crémaillère *g h h*, on peut incliner le convertisseur de façon à laisser le métal s'écouler par l'ouverture *f*. Cette crémaillère a aussi pour but de pouvoir donner à l'appareil une inclinaison variable de façon qu'on puisse aussi varier l'angle sous lequel le jet d'air chaud sort des tuyères *x*. Ces

(1) *Berg. u. Hüttenm. Ztg.* **1903**. XLI, 493. — *Eisen-Zeitung*. **1903**, XXI, 231. — *Electrical World and Engineer*, XL, 381. — *Electrochemical Industry*, **1903**, XIII, 449. — *Elektrochem Z.* **1903**, X, 67, 123, 170. — *Eng. Min. Journ.* LXXV, 524. — *Eng. New.*, **1901**, 2 mai. — *Jahrbuch für Elektrochemie*, **1901**, 552. — *L'Industry électrochimique*, **1901**. IV, 29 ; **1903**, III, 12 ; IV, 29 ; VIII, 51. — *Journal de l'Électrolyse*, **1900**, CIV, 91 ; **1901**. CXIV, 1 ; CXXX, 1 ; CXXXI, 1 ; CLIX, 1 ; **1902**, CXXXIII, 1 ; CL, 17 ; **1903**, CLXXV, 2. — *Kalender für Elektrochemiker*, **1904**, 529. — *La Mois scientifique et industriel* **1903**, XLIII, 1, 12. Brevets D. R. P. 142830, 22 février **1903**. — D. R. P. 139904, 4 juillet **1900**. — France, 298656, 27 mars **1900** ; 305317, 12 novembre **1900** ; 305373, 13 novembre **1900** ; 307379, 1er février **1901** ; 318638, 12 février **1902** ; 362286, 25 avril **1902**. — Hongrie, 28 mars **1902**. — Canada, 79716, 17 mars **1903**. — *Z. f. Elektrochem*, IX, 556.

tuyères sont latérales et n'aboutissent pas au-dessous du niveau de la charge comme dans le vrai Bessemer. A ce point de vue, l'appareil se rapproche donc des petits convertisseurs et de ceux du type Raapke. Les électrodes *d* traversent le couvercle et peuvent être élevées et abaissées grâce au système de réglage *m l j*. Le courant arrive par le câble *p* fixé aux isolateurs *q*. *e* est une ouverture par laquelle passe l'électrode et qui permet aussi d'examiner directement la couche de scorie.

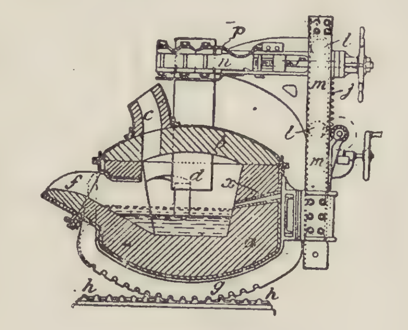


Fig. 4.

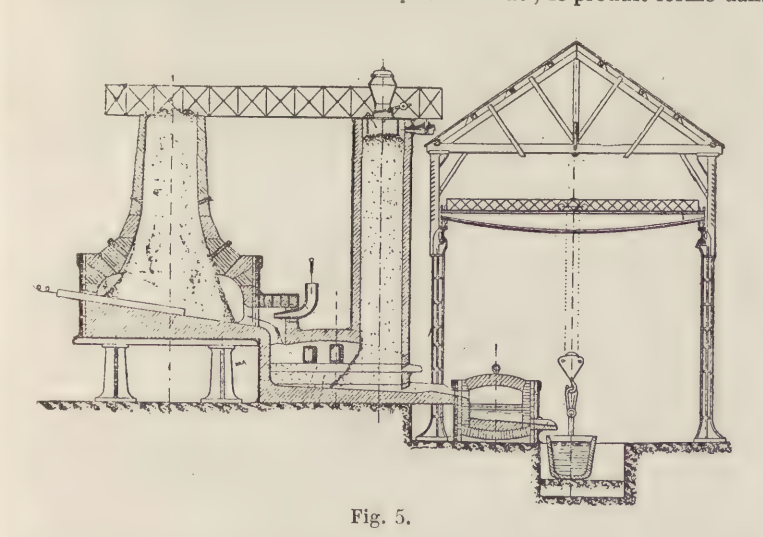
Il pourrait sembler, au premier abord, que ce convertisseur ne peut servir qu'à la préparation de l'acier. En fait, il se prête aussi admirablement à la fabrication de la fonte ; il suffit simplement de cesser le vent. Un avantage du procédé sur les autres modes usuels de fabrication de l'acier c'est qu'on peut faire varier la température en modifiant le courant électrique. Il n'est donc plus nécessaire d'ajouter du ferro-silicium pour élever la température. Une charge correspond à trois tonnes d'acier, on peut traiter plusieurs charges par jour. Le courant alternatif employé est de 4000 ampères sous 120 volts.

Le fer qui s'écoule du convertisseur est, lorsqu'on n'a pas en vue la production de fonte, absolument exempt de carbone. On lui communique alors les propriétés voulues en y dissolvant une quantité déterminée de carbone ; la fabrication de l'acier se fait par le même procédé.

Procédé Harmet (1)

Alors que dans les procédés que nous venons de décrire toute la fabrication du fer ou de l'acier s'effectue dans un seul four, il n'en faut pas moins de trois lorsqu'on utilise la méthode de Harmet des « Fonderies, Forges et Aciéries de Saint-Etienne ». La raison en est que Harmet sépare complètement la réduction de la fusion, et qu'il fait réagir le réducteur solide sur les oxydes fondus dans un appareil spécial. Des trois fours, le premier sert à la fusion du minerai, le second à la réduction des oxydes fondus et le troisième à l'obtention du fer fondu ou de l'acier.

Les trois fours marchent d'une façon continue ; le produit formé dans les deux premiers passe continuellement dans le troisième d'où il est coulé de temps à autre. Les trois fours sont des fours électriques, mais on pourrait aussi bien substituer aux deux premiers qui produisent de la fonte un haut-fourneau. La question de savoir si, pour produire la fonte, il est préférable d'employer un haut-fourneau électrique est une simple question de prix, variable avec les conditions locales et qui n'a que peu d'importance pour les qualités du produit final. Quant au troisième four, il doit être électrique, car ce procédé seul permet d'obtenir un fer fondu possédant ces propriétés. Harmet pense cependant avoir réussi ces derniers temps à perfectionner les deux premiers fours à un tel point qu'il croit pouvoir employer au lieu du troisième four électrique une simple sole de grillage (communication privée).


Fig. 5.

Le premier four, celui de fusion, est un four à cuve, dont la sole est disposée de façon que les oxydes y coulent facilement. La fusion s'opère à l'aide des gaz qui se dégagent du second four, le four de réduction, et qui sont formés au moyen de vent soufflé par des tuyères latérales. Celles-ci sont

(1) *Berg-u Hüttenm. Ztg.*, **1903**, III, 39. — *Comptes rendus mensuels des réunions de la Société de l'industrie minérale*, **1902**, 115. — *L'Eclairage électrique*, **1902**, 228. — *Eisen-Zeitung*, **1903**, XXI 231. — *Electrical World and Engineer*, XL, 765. — *Elektrochem. Z.*, **1903**, X, 126, 237. — *Electrochemist and Metallurgist*, **1902**, XVIII, 93 — *Eng. and Min. Journ.*, LXXV, 524. — *Journal de l'Electrolyse*, **1902**, CXXXIV, 1 ; CXXXV, 1 ; CXXXVI, 2 ; CXL, 3 ; CXLII, 5. — *Kalender für Elektrochemiker*, **1904**, 531. — *Le Mois scientifique et industriel*, **1903**, III, 39. — Brevets D. R. P. 142965, 25 août **1901**. — D. R. P. 143111, 16 octobre **1901**. — France 308201, 16 février **1901** ; 309004, 15 mars **1901** ; 313616, 20 août **1901** ; 314287, 16 septembre **1901** ; 315127, 18 octobre **1901** ; 318283, 1er février **1902**. — Suisse, 21899, 3 février **1902**. — Canada, 79297, 3 février **1903**. — *Science Abstracts*, **1902**, VII, 592. — *Science et Industrie*, **1902**, IX. — *Z. f. Elektrochem.*, VIII, 852 ; IX, 555.

disposées de telle sorte que la flamme enveloppe complètement la partie inférieure de la charge. A travers la garniture du four passent, en deux endroits superposés, des électrodes de charbon placées circulairement. Ce dispositif permet de régler la température du four de fusion et de couvrir un déficit de chaleur possible au cas où les gaz provenant du second four ne seraient pas suffisants.

Le four de réduction a l'aspect d'un cylindre vertical. Il est rempli de coke, de charbon de bois ou d'anthracite. La sole en est disposée de telle sorte que la masse fondue s'écoulant du premier appareil vient traverser la partie inférieure de sa charge portée au rouge blanc et subit ainsi une réduction complète. C'est là aussi que se forme la scorie pour laquelle est ménagé un trou de coulée spécial. La réduction nécessite plus de chaleur que celle qui est produite par la combustion du carbone en oxyde, il est donc nécessaire d'égaliser ces chaleurs au moyen du courant électrique.

Dans ce but on a placé une ou plusieurs séries d'électrodes un peu au-dessus de la sole.

Le troisième four enfin sert au raffinage et ne mérite aucune description spéciale. Pour celui-ci, comme pour le four de réduction, on évite le contact direct du métal et des électrodes au moyen d'une couche interposée de scorie.

La force employée est, d'après l'inventeur, de 3600 H. P. heure par tonne d'acier produit ; les frais s'élèveraient au chiffre à peine croyable de 23,50 fr. par tonne. A ma demande, M. Harmet m'a répondu qu'après avoir terminé d'une façon satisfaisante ses essais à Saint-Etienne, on avait entrepris la construction d'une grande installation à Albertville, en Savoie. Il nous renseignera vraisemblablement bientôt sur les résultats qu'on y obtient.

Procédé Keller (1)

Le procédé Keller est exploité à Kérousse, près Hennebont, dans le Morbihan, par la « Compagnie électrothermique Keller, Leleux et Cᵒ ». Les installations ont été modifiées à plusieurs reprises avant de donner des résultats satisfaisants. Actuellement, il existe deux fours, l'un pour la fusion et la réduction, l'autre pour le raffinage.

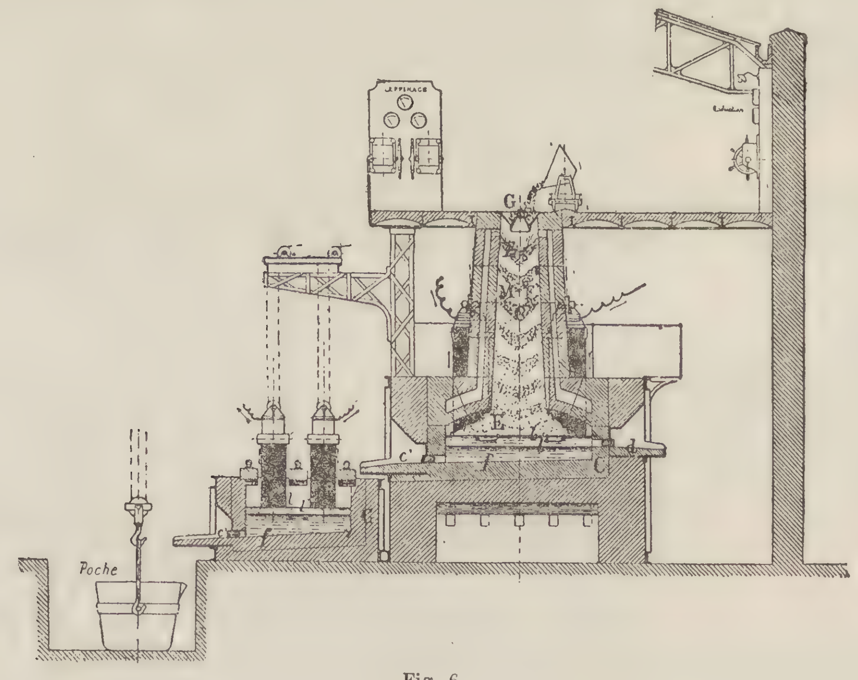


Fig. 6.

Le premier de ces fours est assez élevé, c'est un four à cuve s'élargissant lentement d'abord de haut en bas, puis brusquement au-dessus de la sole, de façon qu'il ne se produise aucun trouble dans la des-

(1) *Berg-u Hüttenm. Ztg.*, **1903**, III, 38 ; XLI, 419. — *L'Eclairage électrique*, **1902**, XLI, 45. — *Eisen-Zeitung*. **1903**, XXI, 231. — *Electrochemical Industry*, **1903**, V, 162. — *Elektrochem. Z.*, **1901**, VIII, 156 ; **1902**, IX, 20 ; **1903**, X, 92, 126. — *Electrochemist and Metallurgist*, **1903**, XIV, 28. — *L'Electrochimie*, **1902**, X. 146. — *Eng. and Min. Journ.*, LXXV, 524. — *Journal de l'électrolyse*, **1901**, CXXXI, 1 ; **1902**, CXXXVII, 4 ; CL, 3 ; CLI, 3 ; **1903**, CLXV, 2 ; CLXVIII, 4. — *Iron and Steel Institute Meeting*, 8 mai **1903**. — *Kalender für Elektrochemiker*, **1904**, 530. — *Kraft und Licht*, **1903**, VII, 28. — *Le Mois scientifique et industriel*, **1903**, XLIII, 14. — Brevets D. R. P. 122271, 38 mai **1901**. — France, 312470, 6 juillet **1901**. — Angleterre, 24234, 28 novembre **1901**. — *Revue Industrielle*, **1902**, 423. — *Science Abstracts*, **1902**, I, 63. — *Z. f. Elektrochem.*, IX, 516, 555.

cente de la charge. Soit au milieu de la cuve, soit à l'élargissement au-dessus de la sole se trouvent deux groupes de deux paires d'électrodes. La paire supérieure est montée en parallèle, l'inférieure en série. La fusion et la réduction se produisent grâce aux arcs intenses jaillissant dans ces deux groupes. La sole du four est inclinée, au-dessus d'elle se trouvent deux trous de coulées en deux endroits opposés, l'un sert pour la fonte, l'autre pour la scorie. La charge du four en minerai, charbon et fondant s'effectue par un gueulard analogue à celui des hauts-fourneaux. Le premier groupe d'électrodes est utilisé pour la fusion, le second est placé dans la zône de réduction. L'oxyde de carbone est aspiré dans une chambre spéciale où il est brûlé. La chaleur produite est employée à la dessiccation des matières premières. On peut aussi, suivant la nature du minerai, employer à la réduction une partie de l'oxyde de carbone.

La fonte coulée pénètre dans un second four construit exactement sur le principe du four Laval-Héroult. On provoque la formation d'une couche de scorie d'après la méthode dite « ore process » par addition d'un fondant et d'une petite quantité de minerai. Dans la couche ainsi formée et surnageant le métal pénètrent quatre électrodes parallèles. Le courant électrique suit le même chemin que dans le four Héroult, et il se produit de l'acier par combustion du carbone et des autres impuretés, et par la formation même de la scorie. Ce four permet de traiter en une fois 15 à 20 tonnes d'acier.

En ce qui concerne le coût de son procédé, Keller estime qu'il faut consommer 2 800 kilowatts-heure par tonne d'acier. En admettant que le kilowatt (8 400 heures) revienne à 50 francs, on dépense donc 16 fr. 50 d'énergie électrique par tonne d'acier produit. Mais en raison des variations considérables du prix de la force suivant les localités, le prix de fabrication de l'acier vraie aussi énormément.

C'est ainsi que tandis que la tonne revient à 90-100 fr. à Kérousse, elle ne coûterait que 45 francs au Chili.

Au sujet d'une installation à établir au Chili, Keller a effectué une étude très intéressante. Il arrive à cette conclusion que, pour certains pays, la fabrication électrique de l'acier est la seule possible, et qu'il faut, pour ceux-ci, exclure complètement les hauts fourneaux. Outre le Chili, le Brésil et la Nouvelle-Zélande sont du nombre. Dans ces pays, la fabrication même de la fonte n'est possible qu'électriquement. Au Chili, où l'on peut compter sur un prix de revient de 45 francs par tonne, on fait venir le minerai de Nouvelle-Zélande. L'analyse suivante se rapporte à l'un de ces minerais très avantageux à traiter :

Fe^2O^3	52,88	MgO	4,0
FeO	29,2	SiO^2	3,8
Al^2O^3	0,9	TiO^2	9,3
MnO	0,48		

Keller fait aussi remarquer qu'on peut, avec des précautions spéciales, obtenir, dans ce cas, un acier absolument exempt de titane, qu'on sépare entièrement du minerai à l'état d'acide titanique.

Procédé Kjellin (1)

Ce procédé exploité à Gysinge, en Suède, ne permet pas de préparer de la fonte, mais seulement un acier de qualité excellente dont les propriétés assurent précisément la rentabilité de l'entreprise. La méthode de Kjellin est plus coûteuse que les précédentes et, au point de vue technique, n'a aucun rapport avec elles. Le principe en est absolument original et l'exécution en a été géniale.

Le procédé de Kjellin, mis au point à Gysinge, par Benediks, utilise la fonte comme matière première. Le four constitue un transformateur dans lequel le métal à transformer en acier est traversé par un courant de haute intensité et de faible voltage, tandis que l'enroulement primaire est alimenté par du courant alternatif à haute tension.

Dans l'appareil qui est en marche, depuis février 1900, à Gysinge, un canal annulaire constitue le four encastré dans un muraillement réfractaire.

Ce four est fermé par un couvercle. Au centre de la circonférence ainsi formée est placé un noyau quadratique, constitué par des tôles minces en fer doux, et entouré d'une bobine en fil de cuivre isolé. Le noyau est prolongé de façon à se placer par rapport au four même comme un maillon d'une chaîne par rapport à un autre maillon. Les bornes de la bobine sont connectées aux bornes d'un générateur alternatif.

Quand le courant traverse la bobine il fait naître un flux magnétique dans le noyau, et celui-ci induit un courant alternatif dans le bain métallique annulaire que forme le four. Ce conducteur ne formant qu'une spire, l'intensité du courant induit est égale au produit du nombre des spires de la bobine et de l'intensité du courant qui les traverse et qui est fourni par le générateur. Le voltage décroît dans le rapport où l'intensité s'élève. De cette façon on peut utiliser un générateur alternatif à haute tension pour fabriquer de l'acier, sans avoir besoin d'employer des conducteurs spéciaux. Du

(1) *Berg-u. Hüttenm, Ztg.*, **1903**, XI, 494. — *Dingl. Journ.*, **1902**, XLIX, 784. — *Electrical World and Eng.*, **1903**, 551. — *Electrochem. Industry*, **1903**, V, 162 ; X, 576 ; XI, 376. — *Electrochem. Zeit.*, **1903**, X, 122. — *Eng. and Mining Journ.*, LXXIV, 78 ; LXXV, 524. — *L'Industrie électroch.*, **1903**, X, 122. — *Electrical. Review.*, **1902**, XLI, 112. — *Journal de l'Electrolyse*, **1902**, CXLIX, 1 ; CL, 3 ; CLI, 3 ; CLIII, 2 ; CLIV, 1. — *Kal. für Elektroch.*, **1904**, 526. — *Le Mois scient. et ind*, **1903**, XLIII, 7. — Brevets : D. R. P., 126606. — France 305121. — Angleterre 18921 (**1900**). — Amérique 682088. — Autriche 5049 (**1901**). — *Polytechn. Zentralblatt*, **1903**, 13 avril, p. 6. — *Stahl u. Eisen*, **1902**, XVIII, 1022. — *Zeits. f. Elektroch.*, VIII, 710 ; IX, 517, 555.

même coup on supprime les électrodes et les précautions que nécessite leur emploi pour éviter la carburation du fer. Le processus chimique consiste simplement dans la combustion du carbone et conduit ainsi directement à la production d'excellente fonte d'acier au creuset.

La première fonte, effectuée le 18 mars 1900, a démontré l'importance pratique du procédé et les qualités supérieures de l'acier obtenu. Mais si la question technique pouvait être considérée comme résolue, la partie économique présentait encore de grandes difficultés. Le four ne contenait que 80 kilogrammes et avec la dynamo de 78 kilowats employée, on ne pouvait produire que 270 kilogrammes de fonte d'acier par jour. On construisit donc aussitôt un second four à noyau de fer plus fort, et on le mit en marche en novembre 1900. Ce four contenait 180 kilogrammes et pouvait produire 600-700 kilogrammes d'acier par 24 heures, aux dépens de 58 kilowatts effectifs. Les calculs indiquant que la fabrication ne pouvait être rémunératrice qu'avec un four de plus grandes dimensions, on décida de construire une plus grande aciérie à la place de la fabrique de sulfite de Gysinge, détruite par un incendie, le 11 août 1901. La force est fournie par une turbine de 300 H. P. accouplée directement à un générateur. Le four peut contenir 1 800 kilogrammes. La production annuelle ne doit pas être moindre de 1 500 tonnes, étant admis que la charge est introduite froide. Le garnissage est quartzeux ; la tension aux bornes du générateur est de 300 volts, afin de réduire la dépense en cuivre.

Nous allons maintenant étudier pourquoi les frais sont plus élevés pour ce procédé.

Siemens, qui s'occupait déjà, en 1870, de la fabrication électrique de l'acier, calcule qu'il faut 182 calories par kilogramme d'acier ; le rendement théorique serait donc de 84 kilogrammes par H. P. 24 heures. Ce calcul présente le défaut de ne tenir compte ni de la quantité de chaleur que la fonte renferme au sortir du haut-fourneau, évaluée par Ledebur à 265 calories, ni du fait que la température de fabrication de l'acier est de 350° environ supérieure à celle de la fonte. En prenant en considération ces deux données, on trouve que la quantité de chaleur nécessaire pour fabriquer un kilogramme d'acier est égale à 370 calories. De sorte qu'un kilowatt-heure, correspondant à 860 calories, permettrait de préparer 2,34 kil. d'acier, et, si l'on tient compte de 4 °/₀ de pertes constatées en pratique, 2,2 kil. Mais, industriellement, on n'obtient que 1,03 kil. d'acier, soit les 47 °/₀ du rendement théorique. La perte d'énergie est pour les 3/10 une perte de chaleur, le reste est une perte électrique ou magnétique. Ces chiffres sont établis pour le cas où la fonte est introduite froide dans le four. Si on la verse fondue, les conditions sont beaucoup plus favorables. L'importance des pertes calorifiques fait comprendre pourquoi ce n'est qu'avec des fours de grandes dimensions que le procédé peut être rémunératrice. C'est dans ceux-ci que le rapport de la surface rayonnante à la quantité de chaleur émise est le plus avantageux.

Et si la méthode de Gysinge était déjà possible économiquement dans le second four, cela tient, indépendamment du prix de l'énergie électrique, à l'excellente qualité de l'acier produit et, par conséquent, à son prix de vente élevé. Cet acier se distingue par sa densité, sa régularité, sa résistance et la facilité avec laquelle il se travaille à froid même lorsqu'il renferme une proportion élevée de carbone. La cause de ces propriétés réside dans l'absence complète de gaz au cours de la fabrication. L'acier au creuset ordinaire n'est pas, au cours de sa préparation, exposé à l'action des gaz du foyer, et il en est de même lors de la fabrication par voie électrique. On peut aussi, par le procédé de Gysinge, préparer des aciers spéciaux au nickel, au chrome, au manganèse ou au tungstène, qui sont aussi d'excellente qualité.

Le prix de revient d'une tonne d'acier s'élevait, il y a encore quelque temps, à 172 marks. Le four pris comme base pouvait recevoir une charge d'une tonne et coûtait 15 000 couronnes. Les frais généraux étaient estimés à 20 marks. D'après une communication particulière de M. Kjellin, il est parvenu, au cours de ce dernier semestre, à abaisser divers points de ce prix de revient. C'est ainsi que de grands progrès ont été accomplis dans le garnissage du four (garnissage acide, comme nous l'avons dit, mais qu'on peut aussi choisir basique). Le dernier four construit a pu marcher dix semaines sans interruption. Pour le four produisant 4,1 tonnes d'acier par 24 heures, les frais de réparation s'élevaient à 2,35 marks par tonne d'acier produit. On a pu abaisser ce coût figurant primitivement pour 8 °/₀ dans le revient total à 3 °/₀.

Pour le four actuel de 225 H. P., Kjellin donne les chiffres suivants qui ne comprennent ni les matières premières, ni la force, ni l'intérêt, ni les frais généraux.

Réparations	Marks 2,76
Main-d'œuvre	» 8,40
Moules	» 1,68
Eclairage	» 0,22
Divers	» 4,80
Total.	Marks 17,45

Quelques échantillons d'acier de Gysinge ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	I	II	III
C °/₀	1,450	1,200	0,950
Si »	0,470	0,740	0,350
Mn °/₀	0,490	0,460	0,330
P »	0,011	0,013	0,014
S »	0,010	0,010	0,015

PROCÉDÉ GIROD (1)

On connaît relativement peu de chose sur ce procédé. Une installation doit être en voie de construction à Courtepin, près Fribourg, en Suisse.

Le four Girod est constitué par un creuset en graphite ou en matériel réfractaire, entouré par un mélange graphitique qui constitue une résistance destinée à être portée à une haute température par le courant électrique. Le courant arrive par les électrodes isolées l'une de l'autre. Le four est analogue à un convertisseur Bessemer, il est mobile autour d'un axe horizontal qui sert en même temps d'amenée pour le courant. L'avantage revendiqué est que les électrodes ne s'usent pas puisqu'elles n'arrivent jamais au contact de la matière à réduire. L'inventeur ne dit pas si la carburation n'est pas trop élevée, il passe aussi sous silence divers autres points. Avec un four de 150 kilowats on produirait par heure 150-200 kilogrammes d'acier. Le réglage de la température n'offrirait aucune difficulté.

PROCÉDÉ NEUBURGER-MINET (2)

Les procédés précédents, comme nous le verrons en traitant le côté économique du sujet, ne sont applicables que dans les pays riches en chûtes d'eau et pauvres en minerai. Tous les auteurs qui ont effectué des calculs sur la préparation de l'acier par voie électrique s'accordent pour dire que dans les pays où manque la houille blanche, comme l'Allemagne, cette branche de l'industrie peut néanmoins devenir très importante si l'on utilise l'énergie que renferment les gaz des hauts fourneaux. C'est à ce point de vue que se sont placés les inventeurs du procédé que nous allons étudier.

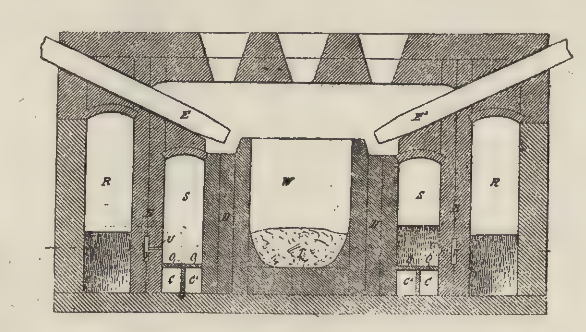


Fig. 7.

Le four Neuburger-Minet permet une triple utilisation des gaz des hauts fourneaux réduisant ainsi à un minimum les frais du chauffage nécessaire au procédé électro-métallurgique. On peut encore augmenter cette économie en employant les gaz à la production de l'électricité.

Ce four permet la préparation de l'acier, de diverses sortes de fer, des aciers au chrome, au manganèse et au tungstène et du ferrosilicium.

Le four Neuburger-Minet a pour but l'utilisation de trois sortes de chaleur :

1° Celles des gaz combustibles ou non des hauts fourneaux.

2° Celles des gaz combustibles riches ou pauvres provenant des usines à gaz ou des générateurs.

3° Celle fournie par l'électricité, soit que le courant traverse directement la substance à traiter, soit qu'on utilise l'arc électrique.

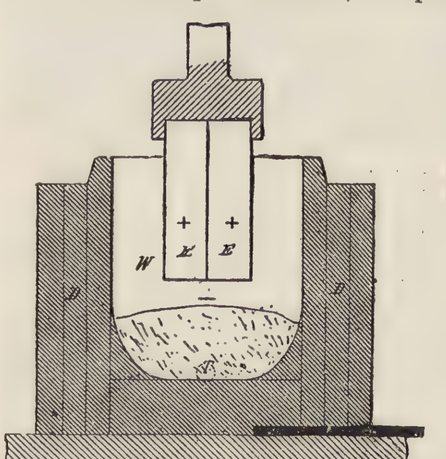


Fig. 8.

Le four comporte une chambre centrale de réaction W, munie d'un troude coulée T, et séparée des chambres de chauffe S S S par les parois D D dont la substance varie suivant le produit à obtenir. Par les canaux *o o o* pénètrent dans les chambres de chauffe *s*, *s* les gaz des hauts fourneaux ou ceux des générateurs. Ces premières chambres sont séparées des chambres R R par des parois B B B en argile réfractaire. Les gaz des hauts fourneaux traversent les chambres R R, une partie pénètre dans le canal C C, munie d'une vanne de réglage X, et vont brûler dans les chambres S S. L'autre partie des gaz ne fait que traverser les chambres R R et peut être utilisée pour les buts ordinaires ou aussi pour l'ali mentation de moteurs à gaz.

On peut, avec cet appareil, obtenir toutes les températures auxquelles s'effectuent les divers processus métallurgiques, depuis 200° (dans ce cas on chauffe le four par conduction sans consumer de gaz des hauts fourneaux) jusqu'aux températures très élevées auxquelles s'effectue la formation de l'acier. Dans ce dernier cas, les matières premières sont préalablement chauffées à 1500°, et l'excès de chaleur à fournir est demandé à l'énergie électrique dont la dépense est aussi réduite à un minimum.

L'arrangement des électrodes varie suivant la nature de la réaction et le degré de pureté du produit

(1) *L'Industrie Electroch.*, **1903**, IX, 63 ; X, 72. — *Journal de l'Electrolyse*, **1903**, CLX, 4 ; CLXXVI, 1. — Brevet français 329822 du 28 février **1903**. — *Elektrochem. Zeits.*, **1904**, X, 236.

(2) *Elektrochem. Zeits.*, **1902**, 139 ; **1903**, 106, 121. — *Kraft und Licht*, **1903**, V, 55. — *Zeits. f. Elek.*, VIII, 457, 830.

à obtenir. Si celui-ci doit être exempt de carbone, on choisira une disposition dans laquelle on fera jaillir l'arc entre les électrodes et le milieu de la paroi D D.

Si le produit à obtenir peut supporter sans inconvénient d'être mélangé à la quantité de carbone qui provient de l'usure des électrodes au voisinage de l'arc, on choisira un autre dispositif.

Enfin, si la quantité de carbone introduite est indifférente, on prendra un arrangement dans lequel les électrodes forment alors l'un des pôles, elles sont introduites verticalement au centre de la cuve W, et plongent dans la masse à traiter. L'autre pôle, de préférence le négatif, est constitué par la masse elle-même, le four est donc, dans ce cas, un four cathodique. On peut aussi facilement employer le procédé de Laval avec interposition d'une couche de scorie, procédé excellent à suivre dans divers cas.

La nature des parois varie avec la substance à traiter et le produit à obtenir. Si l'on veut éviter la présence de carbone, comme pour l'électro-métallurgie du fer, on les fera en chaux, alumine ou magnésie ; on peut aussi employer un garnissage acide.

Procédé Conley (1)

Pour compléter ce travail, nous décrirons encore quelques procédés américains qui ne manquent pas d'un certain intérêt.

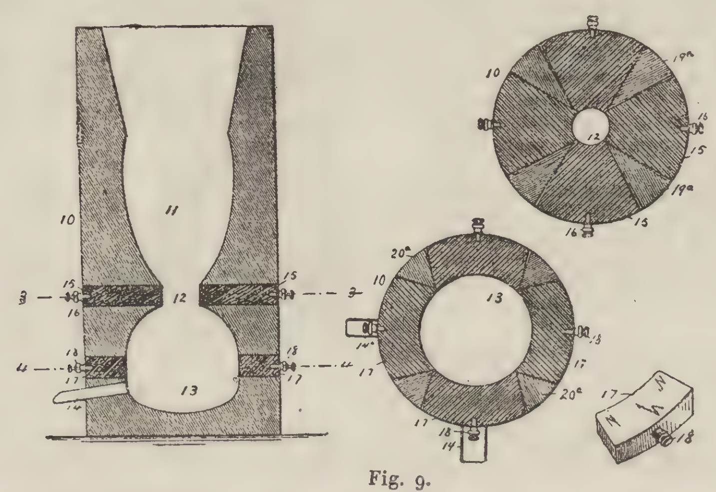


Fig. 9.

Conley emploie un four à résistance vertical offrant l'aspect d'une quille renversée. On peut y préparer le fer ou l'acier. Dans les parois du four se trouvent deux couronnes d'électrodes constituées par un mélange de graphite et d'argile. La première couronne est à la hauteur de la zone de fusion, la seconde à la hauteur de la zone de réduction. Afin de concentrer le plus possible la chaleur dans cette dernière, la chambre de réduction est constituée de façon que les pertes de rayonnement y soient minima et qu'elle ne renferme jamais que des quantités relativement faibles de matière à réduire. Conley indique les chiffres suivants pour la production de 100 tonnes d'acier.

5 000 HP-jour (à 75 francs le HP-an)	1 250	francs
30 tonnes de coke à 10 francs	300	»
200 tonnes de minerai 65 % à 17,50 francs	3 500	»
Réparations et entretien	250	»
Main d'œuvre	625	»
Total.	5 925	»

Ce prix de 59 fr. 25 la tonne s'entend pour les conditions de Buffalo.

Conley a construit un autre four sur l'arrangement duquel on ne sait encore rien ; l'avantage principal paraît en être qu'au bout d'une heure il est prêt à fonctionner ; en opposition au premier type qui donne de l'acier ordinaire, celui-ci donne de l'acier au creuset très pur. Conley calcule comme il suit les frais de production de 24 tonnes d'acier en 24 heures :

Energie électrique 1 250 HP-jour	312,50	francs
12 tonnes de déchets de fer à 140 francs la tonne	1 680	»
12 tonnes de fonte à 86 francs la tonne	960	»
Main d'œuvre	325	»
Entretien	135	»
Total	3 412,50	»

Ce qui fait revenir la tonne à 142 fr. 19.

(1) *Electrical World and Engineer*, **1902**, 731. — *Eisen-Zeitung*, **1903**, XXI, 231. — *Elektrochem. z.*, **1903**, X, 82, 126. — *Electrochemist and Metallurgist*, **1902**, II, 16. — *L'Electrochimiste*, **1902**, II, 12. — *Eng. Min. Journ.*, LXXV, 524. — *L'Industrie électrochimique*, **1903**, I, 2. — *Journal de l'Electrolyse*, **1902**, CXLI, 3. — *Kalender für Elektrochemiker*, **1904**. 531. — *Le Mois scientifique et industriel*, **1903**, XLIII, 17. — Brevets : Amérique 697810. — 730746. 9 juin **1903**. — France 320112, 1er avril **1902**. — *Science Abstracts*, **1902**, V, 592. — *Z. f. Elektrochem.*, IX, 555.

Procédé Ruthenburg (1)

Ce procédé ne s'applique que dans des conditions particulières et diffère essentiellement de ceux étudiés jusqu'ici. On l'emploiera lorsqu'on aura à disposition un minerai magnétique pulvérisé ou facile à broyer, très difficile à traiter dans un haut-fourneau ordinaire.

Le four est constitué par deux cônes tronqués creux placés la pointe en bas et entourés de spires conductrices, de sorte qu'ils sont transformés en électro-aimants par le passage du courant. Le minerai est ainsi retenu et ne s'écoule que lentement et régulièrement. A sa sortie du cône, le minerai préalablement mélangé de carbone tombe entre deux électrodes cylindriques tournantes entre lesquels il forme conducteur, il est ainsi fondu et réduit. Dans une autre modification du procédé, et il y en a beaucoup, le minerai est seulement réduit entre les cylindres et fondu dans une cuve inférieure. La consommation de force serait de 250-kilowatts-heure par tonne de minerai. D'après l'inventeur, il se produirait aussi une désulfuration et une déphosphoration.

L'importance pratique des procédés de préparation du fer et de l'acier par voie électrique a été étudiée par divers auteurs d'une façon approfondie. Tous ceux qui se sont occupés de la question sont d'avis qu'elle est pleine d'avenir bien que le développement qu'elle est destinée à prendre varie avec les conditions locales. Dans certains pays, le nombre et l'importance des chutes d'eau permettront de supprimer totalement les hauts-fourneaux et de préparer électriquement le fer ou l'acier à partir du minerai. Dans d'autres pays, la fabrication électrique n'est possible qu'en utilisant, pour le travail ultérieur de la fonte, l'énergie que renferment les gaz des hauts-fourneaux.

Récemment, L. Simpson a publié une étude sur ce sujet. Il montre qu'on manque de base pour le calcul des prix de revient, les données actuelles, dans la mesure où elles sont utilisables, présentant beaucoup de lacunes. Néanmoins Simpson estime déjà que même là où l'on ne peut conseiller l'installation d'un haut-fourneau électrique, la fabrication électrique de l'acier doit être entreprise. Il estime qu'il est prouvé que la qualité de l'acier électrique est régulière et qu'elle est en général supérieure à celle des aciers ordinaires. Il indique comme il suit les avantages du procédé électrique :

1° L'acier électrique est plus compact et de qualité plus régulière ;

2° Dans une installation moyenne on peut fabriquer diverses qualités d'acier et d'alliages d'acier avec les frais minima ;

3° On peut augmenter facilement la production de l'usine. Sans nuire aux fours on peut interrompre et reprendre à volonté la fabrication ;

4° Le nombre d'ouvriers expérimentés nécessaire est faible ;

5° Le coût de l'énergie électrique est compensé par le moindre revient des fours ;

6° La marche comporte peu d'accidents. Les réparations ne nécessitent pas d'interruption de marche. Les faibles frais d'installation permettent la construction de fours de réserve qui peuvent facilement et rapidement être mis en service.

Goldschmidt s'est aussi occupé de la question et s'est livré à des calculs minutieux relatifs aux conditions de l'Allemagne. Ces calculs sont intéressants en ce que Goldschmidt, propriétaire d'un brevet allemand, n'avait aucun intérêt à établir ses chiffres sur des données inexactes. Goldschmidt confirme ce fait surprenant que le prix de revient de la tonne d'acier à Darfo est de 75 marks.

Dans ce prix, il faut bien tenir compte de la pureté des minerais italiens et du bas prix de la main-d'œuvre. En appliquant ces données aux conditions de l'Allemagne, Goldschmidt établit sans peine qu'en Westphalie, le prix de la tonne d'acier, préparée par le procédé Stassano, serait de 159-170 marks. Cet acier ne pourrait donc pas concurrencer l'acier ordinaire qu'on prépare en général avec une dépense inférieure à 100 marks. Mais l'acier au creuset revient à 300 marks environ et n'est pas meilleur. Goldschmidt conseille, dans ce cas, de raffiner la fonte obtenue au haut-fourneau.

Mathésius et Grabau recommandent d'employer à la production de l'énergie électrique les gaz des hauts-fourneaux.

Les calculs de Keller se rapportent surtout aux autres pays que l'Europe. Il estime que l'on peut préparer électriquement des produits aussi bons que les fers suédois. Le faible emploi de combustible permet d'employer du charbon de bonne qualité et la marche à chaud sans excès de charbon d'obtenir une scorie excessivement basique qui entraîne toutes les impuretés.

Gin est partiellement d'accord avec les auteurs qui précèdent ; il croit cependant que l'électrométallurgie des minerais de fer est une utopie dans les pays civilisés producteurs de charbons et où les transports par voie d'eau et de fer sont suffisants. Mais abstraction faite du traitement des minerais, et si l'on se borne à la préparation de l'acier à partir de la fonte des hauts-fourneaux, les conditions sont toutes différentes. Alors on peut substituer aux fours Martin des appareils où l'on consomme de l'énergie électrique. La fabrication électrique de l'acier est absolument rationnelle, en particulier dans les contrées productrices de charbon, où l'on peut utiliser les gaz des hauts-fourneaux. Gin voit dans une usine de ce genre une installation absolument complète. Le haut-fourneau servirait à la préparation de la fonte, le Bessemer à celle des aciers inférieurs. Les gaz des hauts-fourneaux seraient employés à l'obtention de force électrique qu'on utiliserait pour la préparation des aciers fins. Gin ne peut concevoir une meilleure utilisation de l'énergie latente de la houille que celle que nous venons d'indiquer.

(1) *Chem. Ztg.*, **1903**, LXXXVIII, 1083. — *Electrical World and Engineer*, **1901**, XXII. 895. — *Electrochemical Industry*, **1902**, IV, 141 ; **1903**, VI, 202. — *Elektrochem. Z.*, **1903**, X, 124, 216. — *Electrochemist and Metallurgist*, **1902**, III, 12. — *Jahrb. der Elektrochemie*, **1902**, 516. — *J. de l'Electrolyse*, **1902**, CXXXIX, 2 ; **1903**, CLXIV, 1. — *Le Mois scientifique et industriel*, **1903**, XLIII, 12. — Brevets : D. R. P. 138659. — Amérique, 687505. — Angleterre, 13867. — *Science Abstracts*, **1902**, 7. — *Transactions of the American Electrochemical Society*, **1903**, IV, 19.

CÉRAMIQUE. — VERRERIE. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Couleurs vitrifiables plombeuses inoffensives au point de vue de la loi (Allemande)

Par **M. Edouard Berdel.**

(D'après le *Sprechsaal*, **1905**, p. 299.)

La question du plomb a pris de plus en plus d'importance dans ces dernières années. On a déjà parlé fréquemment des lois faites à ce sujet, de leur portée et de leur justesse, mais les travaux que l'on a entrepris pour y satisfaire ne sont pas concluants et nous nous sommes proposé de vérifier s'il était possible de préparer des fondants plombeux satisfaisant aux prescriptions des articles de la loi allemande du 25 juin 1897, concernant les objets renfermant du plomb et de l'étain.

Les couleurs vitrifiables ordinaires, dont les fondants sont peu acides et surtout très boraciques, ne s'accordent point avec les prescriptions légales. Elles abandonnent après le glaçage beaucoup de plomb à l'acide acétique à 4 °/₀ ; il est facile de précipiter ce métal par l'hydrogène sulfuré. Et d'après la loi ces prescriptions s'appliquent aux produits décorés, en tant qu'objets d'usage, aussi bien qu'à la vaisselle à glaçures plombeuses. En laissant de côté la poterie usuelle, il peut y avoir avantage à rechercher pour les couleurs vitrifiables, quelles sont, après cuisson, celles qui sont le plus résistantes aux acides végétaux. Nous nous sommes alors donné comme thème de recherches d'établir des verres très fusibles et capables, une fois fondus, de résister suffisamment à un chauffage prolongé pendant une demi-heure à l'action de l'acide acétique à 4 °/₀ de manière à ne pas donner de plomb décelable dans la liqueur. En plus comme l'introduction des colorants dans le flux peut provoquer des perturbations, il fallait que le corps apporté pour la coloration ne soit pas capable lui-même de céder de métal ou d'en amener le départ. Des travaux de cet ordre nécessitent naturellement une grande quantité d'expériences ; nous avons divisé notre travail en deux parties : l'obtention des fondants et la préparation des colorants, tous deux devant être inoffensifs.

I. — Obtention des fondants

Les matières premières utilisées étaient : du feldspath de Norvège, des carbonates de potassium, sodium et baryum, du minium, de l'oxyde de zinc, de l'azotate de bismuth, du kaolin de Zettlitz, du quartz de Norvège et de l'acide borique cristallisé.

Le mélange une fois effectué, on tamisait le tout trois fois (mais l'acide borique était introduit sans tamisage) et on le chauffait dans un creuset de terre dans un four à gaz de Seger, puis on coulait la masse fondue. L'essai de la nocivité se faisait sur 5 grammes de masse broyée en petits morceaux.

Les fondants que l'on prépara formèrent cinq groupes de produits sur lesquels on expérimenta.

I. — *Fondants à acidité modifiable et à teneur en alcalis et alumine variable.* — On adopta un type de verre silico-boracique et alumineux tel que :

$$\left.\begin{matrix}a\ K^2O\\ b\ PbO\end{matrix}\right\}\ c\,Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}x\ SiO^2\\ y\ B^2O^3\end{matrix}\right.\quad \text{avec la condition } a+b=1$$

Pour plus de commodité dans la comparaison nous grouperons ces verres en tableaux. Les verres clairs seront affectés de la lettre C, ceux qui seront nocifs ou inoffensifs des flettres N ou I, les verres voilés par V et opaques par O

(1) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1\ SiO^2\\ 0{,}5\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

(2) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}0\ SiO^2\\ 0{,}6\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

(3) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1\ SiO^2\\ 0{,}7\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

(4) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1\ SiO^2\\ 0{,}8\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ Voilé, N.

L'opalinité du verre 4 est due à sa teneur trop élevée en anhydride borique ; en forçant la teneur de ce dernier corps on est arrivé à un verre opaque, nocif :

(5) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1\ SiO^2\\ 1{,}2\ B^2O^3\end{matrix}\right.$

Dans les essais suivants on a augmenté l'acidité tout en évitant d'introduire une trop grande quantité d'anhydride borique.

(6) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}2\ SiO^2\\ 0{,}7\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

(7) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}2\ SiO^2\\ 0{,}8\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ V. N.

(8) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}2\ SiO^2\\ 0{,}9\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ V. N.

(9) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}3\ SiO^2\\ 0{,}7\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

(10) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}3\ SiO^2\\ 0{,}8\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ V. N.

(11) $\left.\begin{matrix}0{,}02\ K^2O\\ 0{,}98\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}02\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}3\ SiO^2\\ 0{,}9\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ F. N.

Il n'y avait rien à tenter dans cette voie ; on prépara une série plus plombeuse qui donna des verres plombeux, mais tout aussi vénéneux.

(12) $\left.\begin{matrix}0{,}04\ K^2O\\ 0{,}96\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}04\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1\ SiO^2\\ 0{,}7\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

(13) $\left.\begin{matrix}0{,}04\ K^2O\\ 0{,}96\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}04\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1\ SiO^2\\ 0{,}8\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

(14) $\left.\begin{matrix}0{,}04\ K^2O\\ 0{,}96\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}04\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}2\ SiO^2\\ 0{,}7\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

(15) $\left.\begin{matrix}0{,}04\ K^2O\\ 0{,}96\ PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}04\ Al^2O^3\ \left\{\begin{matrix}1{,}2\ SiO^2\\ 0{,}8\ B^2O^3\end{matrix}\right\}$ C. N.

Ces résultats amenèrent à tenter des essais avec des compositions plus alumineuses et moins plombeuses.

N°	Bases	Alumine	Acides	Résultat
(16)	0,10 Na^2O ; 0,15 K^2O ; 0,71 PbO	0,15 Al^2O^3	2,45 SiO^2 ; 0,50 B^2O^3	peu N.
(17)	0,15 Na^2O ; 0,15 K^2O ; 0,70 PbO	0,15 Al^2O^3	2,45 SiO^2 ; 0,50 B^2O^3	peu N.
(18)	0,10 Na^2O ; 0,15 K^2O ; 0,75 PbO	0,15 Al^2O^3	2,45 SiO^2 ; 0,45 B^2O^3	peu N.
(19)	0,15 Na^2O ; 0,15 K^2O ; 0,70 PbO	0,15 Al^2O^3	2,45 SiO^2 ; 0,45 B^2O^3	peu N.
(20)	0,10 Na^2O ; 0,15 K^2O ; 0,75 PbO	0,15 Al^2O^3	2,50 SiO^2 ; 0,40 B^2O^3	I.

La nocivité a augmenté avec la croissance de la teneur en anhydride borique.

N°	Bases	Alumine	Acides	Résultat
(21)	0,20 Na^2O ; 0,20 K^2O ; 0,60 PbO	0,15 Al^2O^3	2,55 SiO^2 ; 0,55 B^2O^3	peu N.
(22)	0,30 Na^2O ; 0,20 K^2O ; 0,50 PbO	0,15 Al^2O^3	2,55 SiO^2 ; 0,45 B^2O^3	I.
(23)	0,20 Na^2O ; 0,30 K^2O ; 0,50 PbO	0,15 Al^2O^3	2,55 SiO^2 ; 0,45 B^2O^3	I.
(24)	0,20 Na^2O ; 0,20 K^2O ; 0,60 PbO	0,20 Al^2O^3	0,40 SiO^2 ; 0,60 B^2O^3	peu N.
(25)	0,20 Na^2O ; 0,20 K^2O ; 0,60 PbO	0,20 Al^2O^3	2,60 SiO^2 ; 0,60 B^2O^3	peu N.
(26)	0,05 Na^2O ; 0,05 K^2O ; 0,90 PbO	0,15 Al^2O^3	2,50 SiO^2 ; 0,40 B^2O^3	peu N.
(27)	0,10 K^2O ; 0,90 PbO	0,15 Al^2O^3	2,50 SiO^2 ; 0,40 B^2O^3	peu N.
(28)	0,05 Na^2O ; 0,15 K^2O ; 0,80 PbO	0,15 Al^2O^3	2,50 SiO^2 ; 0,40 B^2O^3	peu N.

On voit nettement qu'en élevant la teneur en anhydride borique à 0,50 B^2O^3 on rend le verre nocif. De même il faut s'en tenir pour le plomb à la limite 0,75 PbO.

Parmi tous ces verres, trois nous satisfont : 20, 22 et 23.

L'auteur a étudié également des verres à bases d'autres oxydes tels que :

N°	Bases	Alumine	Acides	Résultat
(29)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1 SiO^2 ; 0,5 B^2O^3	C. N.
(30)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(31)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1 SiO^2 ; 0,7 B^2O^3	V. N.
(32)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1 SiO^2 ; 6,5 B^2O^3	C. N.
(33)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,20 ZnO	0,02 Al^2O^3	1,6 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	V. N.
(35)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,20 ZnO	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^3 ; 0,7 B^2O^3	V. N.
(36)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,22 ZnO	0,02 Al^2O^3	1 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	O. N.
(37)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(38)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,7 B^2O^3	V. N.
(39)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	V. N.
(40)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1,3 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	V. N.
(41)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1,3 SiO^2 ; 0,7 B^2O^3	V. N.
(42)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,10 ZnO	0,02 Al^2O^3	1,3 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	V. N.
(43)	0,04 K^2O ; 0,86 PbO ; 0,10 ZnO	0,04 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,2 B^2O^3	C. N.
(44)	0,04 K^2O ; 0,86 PbO ; 0,10 ZnO	0,04 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	C. N.
(45)	0,04 K^2O ; 0,86 PbO ; 0,10 ZnO	0,04 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(46)	0,04 K^2O ; 0,86 PbO ; 0,10 ZnO	0,04 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	V. N.
(47)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1 SiO^2 ; 0,5 B^2O^3	C. N.
(48)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(49)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,7 B^2O^3	V. N.
(50)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,032 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	V. N.
(51)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,067 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,5 B^2O^3	C. N.
(52)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,067 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,6 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	V. N.
(53)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,067 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,7 B^2O^2	V. N.
(54)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,067 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	O. N.
(55)	0,02 K^2O ; 0,88 KbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(56)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,7 B^2O^2	V. N.
(57)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	V. N.

N°	Bases	Alumine	Acides	
(58)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,3 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(59)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,3 SiO^2 ; 0,7 B^2O^3	V. N.
(60)	0,02 K^2O ; 0,88 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,3 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	O. N.
(61)	0,04 K^2O ; 0,86 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,04 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(62)	0,04 K^2O ; 0,86 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,04 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	C. N.
(63)	0,04 K^2O ; 0,86 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,04 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(64)	0,04 K^2O ; 0,86 PbO ; 0,033 Bi^2O^3	0,04 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	V. N.
(65)	0,04 K^2O ; 0,76 PbO ; 0,067 Bi^2O^3	0,04 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(66)	0,04 K^2O ; 0,76 PbO ; 0,067 Bi^2O^3	0,04 Al^2O^3	1,2 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(67)	0,50 PbO ; 0,17 Bi^2O^3		2,0 SiO^2 ; 0,4 B^2O^3	V. N.
(68)	0,05 K^2O ; 0,45 PbO ; 0,17 Bi^2O^3	0,05 Al^2O^3	2,0 SiO^2 ; 0,5 B^2O^3	C. jaune N.
(69)	0,40 PbO ; 0,20 Bi^2O^3		2,0 SiO^2 ; 0,4 B^2O^3	V. N.
(70)	0,05 K^2O ; 0,35 PbO ; 0,20 Bi^2O^3	0,05 Al^2O^3	2,0 SiO^2 ; 0,4 B^2O^3	C. jaune N.
(71)	0,30 PbO ; 0,23 Bi^2O^3		2,0 SiO^2 ; 0,4 B^2O^3	V. N.
(72)	0,05 K^2O ; 0,24 PbO ; 0,23 Bi^2O^3	0,05 Al^2O^3	2,0 SiO^2 ; 0,4 B^2O^3	C. jaune N.

Le verre 72 a pu être utilisé comme glaçure jaune de faïence fine.

Dans ces verres bismuthiques il s'est produit un phénomène intéressant, quand on fait l'essai de leur nocivité, on voit que le plomb n'est plus décelé dans la liqueur acétique quand on la traite pas l'acide sulfhydrique. En revanche on voit apparaître le sulfure du métal remplaçant le plomb.

Quelques essais furent également tentés avec les oxydes de zinc et de bismuth.

N°	Bases	Alumine	Acides	
(72)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,5 B^2O^3	C. N.
(73)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	V. N.
(74)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,7 B^2O^3	V. N.
(75)	0,02 K^2O ; 0,78 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,033 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	O. N.
(76)	0,02 K^2O ; 0,68 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,067 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,5 B^2O^3	V. N.
(77)	0,02 K^2O ; 0,68 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,067 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	V. N.
(78)	0,02 K^2O ; 0,68 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,067 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,7 B^2O^3	O. N.
(79)	0,02 K^2O ; 0,68 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,067 Bi^2O^3	0,02 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,8 B^2O^3	O. N.
(80)	0,04 K^2O ; 0,76 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,033 Bi^2O^3	0,04 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,6 B^2O^3	C. N.
(81)	0,04 K^2O ; 0,76 PbO ; 0,10 ZnO ; 0,033 Bi^2O^3	0,04 Al^2O^3	1,0 SiO^2 ; 0,7 B^2O^3	C. N.

Dans ces compositions l'opacification est fréquente comme on le voit. On expérimenta également quelques verres sans alcalis.

N°	Bases	Alumine	Acides	
(82)	0,7 PbO ; 0,1 ZnO ; 0,033 Bi^2O^3 ; 0,1 BaO	0,15 Al^2O^3	2,50 SiO^2 ; 0,40 B^2O^3	C. N.
(83)	0,7 PbO ; 0,1 ZnO ; 0,033 Bi^2O^3 ; 0,1 BaO	0,05 Al^2O^3	3,05 SiO^2 ; 0,40 B^2O^3	C. N.

Dans les compositions suivantes la potasse réapparaît :

N°	Bases	Alumine	Acides	
(84)	0,10 K^2O ; 0,80 PbO ; 0,10 BaO	0,10 Al^2O^3	1,6 SiO^2 ; 1,0 B^2O^3	N.
(85)	0,10 K^2O ; 0,10 Na^2O ; 0,70 PbO ; 0,10 BaO	0,10 Al^3O^3	2,0 SiO^2 ; 1,0 B^2O^3	N.
(86)	0,20 Na^2O ; 0,10 K^2O ; 0,60 PbO ; 0,10 BaO	0,10 Al^2O^3	2,2 SiO^2 ; 1,0 B^2O^3	N.
(87)	0,20 Na^2O ; 0,10 K^2O ; 0,60 PbO ; 0,10 BaO	0,15 Al^2O^3	2,5 SiO^2 ; 1,0 B^2O^3	N.
(88)	0,10 Na^2O ; 0,15 K^2O ; 0,55 PbO ; 0,20 BaO	0,15 Al^2O^3	2,5 SiO^2 ; 1,0 B^2O^3	N.

Malgré toutes les modifications apportées on voit que jusqu'ici dès que l'on fait croître la teneur en anhydride borique la nocivité apparaît.

$$(89)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}10\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}10\ \mathrm{K^2O}\\0{,}70\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}10\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}1\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}5\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(90)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}15\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}15\ \mathrm{K^2O}\\0{,}60\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}45\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}45\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{I.}$$

$$(91)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}15\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}15\ \mathrm{K^2O}\\0{,}60\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}2\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}7\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(92)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}15\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}15\ \mathrm{K^2O}\\0{,}60\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}3\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}7\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{I.}$$

$$(93)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}15\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}15\ \mathrm{K^2O}\\0{,}60\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}4\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}7\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(94)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}10\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}10\ \mathrm{K^2O}\\0{,}70\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}10\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}4\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}5\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(95)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}10\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}10\ \mathrm{K^2O}\\0{,}70\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}10\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}6\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}5\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(96)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}15\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}15\ \mathrm{K^2O}\\0{,}68\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}4\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}5\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{I.}$$

$$(97)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}10\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}10\ \mathrm{K^2O}\\0{,}70\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}10\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}65\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}45\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(98)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}10\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}15\ \mathrm{K^2O}\\0{,}65\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}50\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{I.}$$

$$(99)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}20\ \mathrm{Na^2O}\\0{,}20\ \mathrm{K^2O}\\0{,}50\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}55\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}50\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

Comme parmi les compositions essayées, celles qui se comportaient comme on le désirait renfermeraient des alcalis, on fut amené à refaire une série d'essais destinés à fournir des fondants sans alcalis, dont l'influence se fait sentir sur les colorants.

$$(100)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}7\ \mathrm{PbO}\\0{,}3\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}45\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}45\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(101)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}8\ \mathrm{PbO}\\0{,}2\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}50\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(102)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}8\ \mathrm{PbO}\\0{,}2\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}50\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{I.}$$

$$(103)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}9\ \mathrm{PbO}\\0{,}1\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}10\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}50\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{I.}$$

$$(104)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}95\ \mathrm{PbO}\\0{,}05\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}50\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

On voit qu'en augmentant la teneur en plomb on arrive à une composition nocive ; il n'y a donc pas lieu de dépasser 0,9 pour l'oxyde de plomb.

$$(105)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}90\ \mathrm{PbO}\\0{,}05\ \mathrm{K^2O}\\0{,}05\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}5\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}4\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(106)\quad \mathrm{PbO}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}45\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}45\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(107)\quad \mathrm{PbO}\ 0{,}15\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}5\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}4\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(108)\quad \mathrm{PbO}\ 0{,}2\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}3{,}00\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(109)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}90\ \mathrm{PbO}\\0{,}05\ \mathrm{K^2O}\\0{,}05\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}05\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}3{,}05\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(110)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}90\ \mathrm{PbO}\\0{,}05\ \mathrm{K^2O}\\0{,}05\ \mathrm{Na^2O}\end{array}\right\}\ 0{,}05\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}3{,}95\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}50\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(111)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}90\ \mathrm{PbO}\\0{,}10\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}05\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}95\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}50\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(112)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}85\ \mathrm{PbO}\\0{,}15\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}05\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}95\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}50\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(113)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}95\ \mathrm{PbO}\\0{,}05\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}05\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}2{,}95\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}50\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(114)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}95\ \mathrm{PbO}\\0{,}05\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}05\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}3{,}05\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{N.}$$

$$(115)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}85\ \mathrm{PbO}\\0{,}15\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}05\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}3{,}05\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^3}\end{array}\right\}\ \mathrm{I.}$$

$$(116)\quad \left.\begin{array}{l}0{,}9\ \mathrm{PbO}\\0{,}1\ \mathrm{BaO}\end{array}\right\}\ 0{,}05\ \mathrm{Al^2O^3}\ \left\{\begin{array}{l}3{,}05\ \mathrm{SiO^2}\\0{,}40\ \mathrm{B^2O^4}\end{array}\right\}\ \mathrm{I.}$$

Parmi ces différentes compositions, peu répondent aux conditions exigées ; dix seules sont à qualifier d'inoffensives. Elles appartiennent à quatre types :

Fondants alumineux potassique et plombeux (n[os] 20-22-23) ; fondants alumineux alcalino-barytiques (90-96-98) ; fondants alumineux barytiques (103-104) et fondants barytique peu alumineux (115-116).

On les obtient aisément au moyen des compositions ci-contre :

	20	22	23	90	96	98	102	103	115	116
Carbonate de sodium anhydre	10,6	31,8	21,2	15,9	15,9	10,6	—	—	—	—
Carbonate de potassium anhydre	—	—	20,7	—	—	—	—	—	—	—
Carbonate de baryum	—	—	—	19,7	19,7	19,7	39,4	19,7	29,5	19,7
Minium	171,0	114	114	136,8	136,8	148,2	182,4	205,2	193,8	205,2
Quartz	96	99	99	99	90	90,0	132,0	132	177	177
Acide borique cristalllisé	49,6	55,8	55,8	55,8	62	49,6	49,6	49,6	49,6	49,6
Kaolin de Zettliz calciné	—	—	—	—	—	—	33,3	11,1	11,1	11,1
Feldspath de Norvège	33,4	83,4	83,4	83,4	83,4	83,4	—	—	—	—
	Fondent aux montres de Seger 0,22-0,20			Fondant aux montres 0,20-0,18			Fusibles aux montres 0,15		Fusibles après fusion préalable à la montre 0,5	

B. — Préparation des couleurs

Comme nous l'avons fait ressortir au début de ce travail le problème que nous nous sommes posé n'est pas résolu par l'obtention de flux non vénéneux. Pour être d'accord avec la loi non seulement les fondants doivent être inoffensifs, mais il faut encore que les colorants auxquels on doit les allier ne forment pas une combinaison, une fois mêlés au fondant, qui se laisse attaquer par l'acide acétique à 4 %. La solution de la question est rendue plus difficile de ce fait que d'un côté, les colorants ne sont pas complètement dissous dans le fondant et que, d'un autre côté, les particules flottant dans le flux modifient l'acidité de ce dernier. Mais notre tâche sera facilitée aussi par ce fait que nous avons à faire à des couleurs portées à une température élevée, se présentant avec une surface vitreuse polie sans éclats ni grains, de sorte que le tout opposera à l'acide acétique chaud une résistance, purement mécanique, mais assez grande.

Il y avait alors à examiner la question plus spécialement au point de vue chimique, et à essayer si des colorants de diverses compositions pouvaient s'incorporer aux fondants. On fit choix des colorants suivants.

1° Pourpre ; 2° mélange d'oxydes aisément fusibles donnant du jaune rouge au rouge saumon ; 3° mélange d'oxydes peu fusibles donnant du noir ; 4° mélange d'oxydes infusibles pour vert ; 5° un bleu phosphatique.

Le pourpre fut préparé à la teneur de 15 %, lavé à fond et délayé dans une quantité d'eau connue. Comme la quantité d'or était suffisamment connue, il suffisait pour prendre une dose déterminée d'agiter le tout et de prendre avec une pipette un volume mesuré. On incorporait au fondant en broyant le tout sur la glace et séchait ensuite la masse.

Le mélange, appelé à fournir un colorant rouge laque, correspondait à la formule :

$$\left.\begin{matrix} 0{,}33\ Cr^2O^3 \\ 0{,}33\ Al^2O^3 \\ 0{,}33\ Fe^2O^3 \end{matrix}\right\} ZnO$$

C'était une combinaison du genre des spinelles que l'on préparait en pesant :

Oxyde de chrome	25,5
Alumine	17,0
Oxyde de fer	26,7
Oxyde de zinc	40,5

On mélangeait le tout bien intimement et après dessiccation, on le chauffait jusqu'à la montre 9 en feu fortement oxydant. La masse broyée à nouveau, puis lavée, formait un beau rouge brun qui, additionné de fondant et cuit sur la glaçure, fournissait un rouge d'un aspect un peu spécial, rappelant le rouge saumon.

Le colorant noir répondait à la formule

$$\left.\begin{matrix} 0{,}45\ CoO \\ 0{,}30\ FeO \\ 0{,}10\ MnO \\ 0{,}15\ NiO \end{matrix}\right\} Cr^2O^3$$

Oxyde de chrome	76,5
Oxyde de cobalt	18,0
Oxyde de fer	12,0
Oxyde de manganèse	3,8
Oxyde de nickel	6,0

On l'obtenait en mélangeant les oxydes dans les rapports indiqués ci-dessus. Le tout, broyé et séché, était fortement chauffé au four à porcelaine, dans une atmosphère aussi réductrice que possible. Le colorant, après broyage et lavage, donnait un beau noir conservant son ton dans le fondant.

Le vert était à base d'oxydes de chrome et d'aluminium dans le rapport moléculaires : 0,5 Cr^2O^3 0,5 Al^2O^3. Pour le préparer on cuisait dans un four à porcelaine, en atmosphère très réductrice, un mélange broyé de 76,5 gr. d'oxyde de chrome et de 51 grammes d'alumine. Le colorant, une fois broyé et lavé, avait un ton vert plus chaud que le vert à base d'oxyde de chrome seul. La tonalité se conservait dans le flux.

Comme bleu on fit un colorant avec du phosphate de cobalt et de l'alumine qui, moléculairement, pouvait s'écrire :

$$Al^2O^3,\ 0{,}33\left[3\,CoO.\ P^2O^5\right]$$

Ce qui revenait à prendre :

Alumine	51
Phosphate de cobalt	61

On passait le mélange au four à porcelaine à un bon feu. Le beau bleu obtenu n'était pas seulement mélangé au fondant, mais fritté le mélange brut ne donnait pas un beau ton.

Pourpres. — A 100 parties de fondant on ajoute du pourpre correspondant à 0,67 d'or métal. Le pourpre renfermant 15 % de ce métal on prenait pour avoir cette quantité 4,5 % de pourpre. La masse a été finement broyée, puis frittée; avec les fondants 90, 96 et 98 barytiques et les fondants tendres 20, 22 et 22 on a obtenu une couleur rose jolie. Ce frittage ne doit pas dépasser la montre 0,19. Le tout est alors finement broyé et posé à l'essence et à l'essence grasse. La couleur sèche est cuite à la montre 0,17. Les capsules sur lesquelles on avait posé cette couleur (faite avec les six fondants précédente) furent chauffées pendant deux heures avec de l'acide acétique à 4 % et dans la liqueur on fit passer une demi-heure durant un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide resta incolore.

Les mêmes essais furent tentés sur des pourpres obtenus avec les fondants 102 et 103. Le fondant avait été fritté à la montre 0,15 et la couleur cuite à 0,14 ; le résultat fut satisfaisant.

Rouges. — Sur la palette on broya le colorant avec trois fois son poids de fondant, le tout fut fritté à 0,19. On cuit de même à 0,17 la couleur. Le traitement à l'acide acétique à 4 °/₀ et à l'acide sulfhydrique ne donna pas de précipitation. Pour les couleurs à base de fondants 102 et 103 on fit le frittage un peu plus haut et la cuisson à 0,14.

Noirs. — On prépare les couleurs noires comme précédemment. Les résultats furent bons sous tous rapports. On varia le rapport du colorant au fondant et le portant à 1 : 4 sans inconvénient.

Verts. — En prenant 1 de colorant et 3 de fondant on n'obtint que des couleurs un peu mates qui ne se laissèrent pas attaquer par l'acide acétique. En portant le fondant à 4 parties pour 1 partie de colorant la couleur prend de l'éclat ; avec 5 parties le ton s'éclaircit un peu.

Bleus. — C'est avec ces couleurs que l'on a eu le moins de satisfaction. Tout en opérant avec des mélanges renfermant 3 parties de fondant pour une de colorant, frittés à la montre 0,19 et cuits à la montre 0,17 on trouva que l'attaque pendant deux heures avec l'acide acétique à 4 °/₀ occasionnait le départ de nickel, reconnaissable au trouble produit car le traitement par l'acide sulfhydrique.

Les résultats les plus favorables ont été donnés avec les fondants 20, 22, 23, 90, 96 et 98. On prit le colorant et le fondant dans le rapport 1 : 4, 5. Les six couleurs, cuites comme précédemment ont résisté à l'attaque par l'acide acétique à 4 °/₀. Des couleurs plus dures, satisfaisantes ont été préparées avec les fondants 102 et 103. On les fritta à 0,15 et cuisit à 0,14.

Détermination électrochimique de l'altérabilité du verre (1).

Par **MM. F. Haber et H. Schwenke.**

On sait depuis longtemps que le verre est attaqué par l'eau à la température ordinaire. Cette altération relativement très lente avec du verre façonné est accélérée notablement quand le liquide agit sur du verre pulvérisé. L'intensité de l'attaque dépend de la composition du verre et de la température. Nous ne croyons pas utile de reproduire ici l'historique de la question, historique indiqué dans le mémoire original et dont les traits les plus saillants ont déjà été signalés dans ce journal ; nous nous bornerons à faire connaître la partie la plus originale et la plus importante. Nous rappellerons, pour mémoire, que des expérimentateurs antérieurs ont déjà étudié l'altérabilité du verre (2). Une des méthodes les plus originales fut proposée par Mylius ; elle est basée sur la coloration donnée par l'éosine iodée en présence des alcalis. En somme c'est une méthode de dosage par liqueur titrée ; on titre l'eau laissé en contact avec le verre par de l'acide sulfurique dilué, l'iodoéosine servant d'indicateur. Voici, pour donner une idée des résultats, les nombres obtenus dans une série d'expériences faites avec une bouteille à bière, une bouteille à champagne, un ballon en verre d'Iéna et un ballon en verre de Thuringe. Les résultats sont donnés en 1/1000 de milligrammes de soude Na^2O. Dans la colonne *a* on a rangé les nombres ramenés à 500 centimètres cubes d'eau, dans la colonne *b* les nombres ayant trait à une surface de 100 centimètres carrés.

I

Durée de l'action	Bouteilles à bière Surface : 471 centimètres carrés		Bouteilles à champagne Surface : 420 centimètres carrés		Verre d'Iéna Surface : 276 centimètres carrés		Verre de Thuringe Surface : 262 centimètres carrés	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
40 heures	165	44,6	100	23,8	—	—	151,9	57,9
80 »	208,3	56,3	166,3	39,6	29,1	10,6	168,2	64,1
5 jours	235,3	63,6	196,9	46,7	36,2	13,1	204,2	77,8
6 »	251,8	68,0	214,7	50,9	36,9	15,6	213,3	81,2
10 »	308,0	83,2	298,8	70,9	74,6	29,3	279,6	105,7
14 »	382,4	103,9	358,0	85,8	74,6	29,3	383,1	145,2

II

Nombre de remplissages	Bouteille à bière			Bouteille à champagne			Verre d'Iéna			Verre de Thuringe		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	165,0	99	26,8	100,0	60	14,3	—	—	—	151,9	91,1	34,7
2	43,3	26,0	7,0	66,3	39,8	9,5	29,1	17,5	6,4	16,3	9,8	3,9
3	27,0	16,0	4,4	30,6	18,4	4,3	7,1	4,3	1,5	36,2	21,8	8,2
4	16,5	16,5	4,5	17,8	17,8	4,2	0,7	0,7	0,2	9,1	9,1	3,4
5	56,2	14,0	3,8	84.1	21,0	5,0	37,7	9,4	3,4	66,3	16,6	6,1
6	74,4	18,7	5,2	19,2	24,8	3,7	—	—	—	103,5	25,9	9,9

(1) D'après la *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1904**, 143.
(2) *Mercure Scientifique* **1905**, A. Granger, Conférence sur le verre.

Chaque récipient était lavé à l'eau distillée, puis rempli de 500 centimètres cubes de ce même liquide et abandonné pendant 40 heures. Au bout de ce temps on vidait le liquide et l'on introduisait de l'eau fraîche. Après quatre remplissages on étendit la durée de l'action à quatre jours, car la quantité dissoute allait en diminuant. Dans le tableau II on a groupé différemment les nombres de manière à faire comprendre comment l'altération se produisait et à montrer comment variaient les poids de matières dissoutes. Les colonnes I, II et III du tableau II donnent respectivement : 1° le poids de matière entraînée en 1/1000 de milligrammes ; 2° le quotient de cette quantité par l'ordre du remplissage réparti sur la durée de l'expérience en jours et 3° le quotient de cette quantité pour 100 centimètres carrés de surface.

Des expériences un peu différemment conduites donnèrent à Kreusler et Heuzold pour une durée de deux heures d'action de la vapeur d'eau sur les mêmes verres :

	Matière dissoute (milligrammes)
Bouteille à bière	1,860
Bouteille à champagne	1,171
Ballon en verre d'Iéna	0,372
Ballon en verre de Thuringe	2,876

Nous n'insisterons pas plus longtemps sur les expériences entreprises dans cet ordre d'idées et nous nous occuperons de suite de l'étude de la méthode électrochimique.

Le principe de la méthode électrochimique repose sur la mesure de la variation de résistance présentée par l'eau en contact avec le verre à essayer. Les auteurs opérèrent avec deux électrodes de platine poli, carrées, ayant une surface de 70 millimètres carrés et distantes de 6 millimètres l'une de l'autre. Il était nécessaire de choisir des électrodes de petites dimensions, puisque l'on proposait d'opérer dans des récipients tels que des bouteilles et ballons, ayant forcément une petite ouverture. Les deux conducteurs reliés aux électrodes étaient formés de fils de même métal, enveloppés d'un manteau de verre et noyés dans la colophane. Le récipient en verre contenait une solution de chlorure de potassium N/100 et pendant toute la durée de l'expérience le liquide était traversé par un courant d'air dépouillé de gaz carbonique. La bouteille était plongée dans un bain de manière à pouvoir être maintenue à des températures variables.

Les mesures ont montré que la vitesse de dissolution moyenne est presque constante mais qu'elle diminue quand le récipient est rempli d'eau pure. Cette quantité varie avec les différents verres naturellement. Il y a donc dans ce mode opératoire la possibilité d'établir une méthode d'essai de la valeur technique des différentes sortes de verres.

La fabrication des pierres de sable et de chaux

Par **M. Carl Stoch** (1)

L'emploi de matériaux artificiels dans la construction ne peut pas être considéré comme une nouveauté. Déjà chez les peuples anciens, suffisamment civilisés, on utilisait les mortiers artificiels et là, où les pierres naturelles ont fait défaut, on a eu recours à des matériaux fabriqués dans les arts. Les Egyptiens, comme dans la pyramide de Chéops, se servaient de plâtre comme mortier, les Phéniciens, lors de la construction de leurs grands temples à Larnaka, dans l'île de Chypre, travaillaient avec de la chaux ; ces peuples ont donc fait usage de matériaux artificiels. Les premières briques des Egyptiens étaient faites simplement du limon du Nil et séchées à l'air ; on les consommait sans les faire cuire. Mais plus tard en Egypte, en Phénicie, en Assyrie et en Babylonie on fit des murs avec des vraies briques cuites.

L'emploi de ces briques, à base d'argile cuite, combiné avec l'usage du plâtre et de la chaux (un peu plus tard du bitume) comme mortier est donc bien ancien, quoique encore usité dans les temps modernes. Comme matière première, on a l'argile, soit telle qu'on la trouve dans la nature, soit amaigrie avec du sable, que l'on traite convenablement (hivernage, humectage, etc.) et que l'on moule à la main ou à la machine ; sous cette forme la matière sert, dans la plupart des cas, à la construction de nos demeures.

La fabrication de ces briques, ou de ces pierres de constructions, cuites s'est trouvée liée à la présence de gisements argileux locaux. Le transport dans des localités éloignées, privées de dépôts d'argile, n'est pas avantageux pour les briques d'un côté, à un autre point de vue il cause des frais qui ne sont pas négligeables. Ces deux circonstances ne sont pas sans gêner, non seulement les petits fabricants, mais aussi les grandes exploitations. Et l'on voit alors la nécessité de porter ses vues sur d'autres matériaux qui pourront servir de succédanés des briques.

La première idée était, à l'exception de l'utilisation de la chaux comme mortier, d'employer cette matière pour faire des pierres comme on s'en sert pour faire des ponts, de sorte que l'on en tirerait parti à la fois pour les pierres et leur soudure. Et en fait, dans de faibles rapports, le mortier calcaire, c'est-à-dire le mélange d'environ 1 partie de chaux avec 3 à 4 parties et même 5 parties de sable sera moulé à la main et abandonné à un durcissement naturel. Ce durcissement exige beaucoup de temps. Tandis que des joints, ayant 2/3 de centimètre, se laissent pénétrer par le gaz carbonique de l'air relativement vite et passent de l'état de chaux pâteuse à celui de carbonate de chaux solide, une brique du format normal 23 × 12 × 6 1/2 centimètres ne présente que peu de surface à l'action du gaz carbonique, par rapport à sa masse. La couche superficielle est vite passée à l'état de pierre, mais le cœur reste

(1) *Chemische Industrie*, XXVI, 381.

longtemps tendre et n'arrive jamais à se transformer en carbonate car la croûte extérieure ferme vite le chemin à l'acide carbonique pour atteindre le centre. La solidité d'une pierre à base d'un mortier sableux et calcaire est donc très faible, de sorte que la désignation de pierre de sable et de chaux ne convient pas à ce produit.

Il s'est présenté, pour les régions pauvres en argiles, dans ces pierres de sable et chaux, une matière qui n'est pas à dédaigner, car elle n'est pas trop chère, particulièrement pour la construction des maisons, constructions qui n'exigent pas une très grande solidité. Le mortier de chaux est très bien approprié pour le pisé et dans ce but on peut lui adjoindre du gravier et des débris pierreux. On procède comme pour le béton en introduisant le mélange de mortier calcaire et de cailloux dans des alvéoles de bois et l'y tassant. Ceci donne du béton calcaire comme nous avons aujourd'hui du béton de ciment. Au lieu de cailloux et de gravier on pourrait s'attaquer à des laitiers, broyés pour la circonstance. Ainsi dans le Hartz, où le procédé est surtout employé, le pisé s'emploie en utilisant des laitiers concassés provenant des vieilles exploitations métallurgiques.

Avec l'introduction des laitiers on a fait un pas en avant lorsque l'on a su le rôle hydraulique que les laitiers jouaient dans l'action chimique. En Westphalie et dans le Siegerland, depuis longtemps ces laitiers provenant de la métallurgie et principalement de la sidérurgie, sont utilisés, à la place du sable quartzeux, dans la maçonnerie, car les sables pour bâtir de bonnes qualités (surtout celui qui est peu riche en fer) font souvent défaut. Beaucoup plus tard, environ au milieu du siècle qui vient de s'écouler, on reconnaissait l'influence de la granulation sur certains laitiers et leur importance comme hydraulites réagissant chimiquement sur la chaux, soit à l'état d'hydrate, soit de lait de chaux. Avec cela on avait la base d'une nouvelle industrie, la fabrication des briques de laitiers comme succédané des briques d'argile.

C'est vers 1860 que l'on entreprit les premières expériences à ce sujet avec des laitiers, à la Friedrich-Wilhelmshütte à Siegburg ; une fabrique, la première, de briques de laitiers fût installée à Osnabrück.

Comme matière première on s'adresse surtout à des laitiers granulés provenant de fonderies de fonte que l'on mélange avec 7 à 12 % de chaux en lait et que l'on presse sous forme de briques. Pour la mise en valeur des laitiers, ce fût un moment particulièrement avantageux. Les forges se trouvaient en situation d'utiliser leurs laitiers comme bon sable pour la maçonnerie ou comme matière pour l'obtention de pierres de construction sans défaut. Il y avait là quelque chose de très intéressant puisque l'on était arrivé à donner une utilité à un sous-produit négligé jusqu'ici et considéré comme sans valeur. Tout ce que l'on avait accumulé en collines et en frais de transport sur les collines allait être évité car les laitiers allaient devenir de l'argent directement ou indirectement. Encore aujourd'hui un double wagon de laitier de haut-fourneau granulé et de bonne qualité, peut coûter, à l'usine de 18 à 20 marks.

Seulement des briques de ciment n'arrivent à prendre la dureté qui convient pour leur emploi qu'après un assez long intervalle de temps que l'on peut évaluer à deux ou trois mois. Comme d'autre part, il n'y a pas partout des laitiers, cette industrie rémunératrice est naturellement limitée aux territoires où il y a du fer.

Aussi arriva t-il que l'on revint de nouveau à un produit naturel beaucoup plus répandu, le sable, et que l'on chercha un nouveau procédé. On a enfin obtenu le succès complètement, mais ce résultat a demandé un quart de siècle d'efforts pour arriver au but.

Il est d'autant plus étonnant qu'il se soit écoulé un long terme, avant que l'idée première soit passée dans la pratique, que les deux brevets, qui tous deux et eux deux seuls sont en question dans cette industrie, étaient extraordinairement clairs comme rédaction et renfermaient presque tout ce qui a été proposé depuis. Les brevets dont il s'agit sont les brevets 502 du Dr Zernikow à Oderberg (2 juillet 1877) et 14195 du Dr Michaelis à Berlin (5 octobre 1880).

Presque tous les autres brevets, pour peu qu'ils vaillent quelque chose, reposent sur ces deux brevets ; le reste a été démarqué. Ce qui a fait souffrir le plus l'industrie des briques de sable et chaux c'est que trop d'inventeurs ont attaqué la question. Toute une série de brevets n'ont été pris que dans le seul but de vendre des licences au plus haut prix possible à ceux qui seraient assez confiants. Et rarement aussi on n'a pu apporter autant de trouble dans une industrie, avec la phrase « expérience de plusieurs années », comme dans celle des pierres de sable et chaux ayant, au fond, une force vitale considérable.

Les deux brevets cités plus haut, ont également une importance fondamentale pour l'industrie, mais ils sont différents en ce que Zernikow, quoique signalant des idées ayant leur valeur, nous fait une conclusion inexacte tandis que Michaelis a décrit dans sa revendication une exposition exacte des points importants.

Le brevet de Zernikow est épuisé en librairie ; il est donc à désirer pour les intéressés que son contenu soit indiqué suffisamment.

D'après son invention, le Dr Zernikow, part de chaux et de sable quartzeux qu'il emploie dans le rapport de 2 à 30 parties de chaux pour 100 parties de sable.

Pour fabriquer ses pierres artificielles Zernikow prend une chaudière à vapeur fermée, munie d'un appareil agitateur à sa partie inférieure. Dans cette chaudière on introduit de la chaux vive par le trou d'homme et on éteint cette chaux en versant de l'eau ; grâce à l'agitateur on transforme la masse en bouillie. On ajoute alors le sable et on le mélange à la chaux en actionnant l'agitateur.

Cette première chaudière est entourée d'une chaudière absolument étanche, qui ne laisse autour d'elle qu'un tout petit espace entre la chaudière intérieure et la chaudière extérieure. Un générateur extérieur permet d'envoyer de la vapeur dans la partie où elle doit agir, au moyen d'une tuyauterie et d'une robinetterie convenable. La vapeur est fournie à 120° soit à 2 atmosphères.

Après que la chaudière intérieure a été remplie de sable et de chaux, on y fait entrer de la vapeur.

La masse encore presque sèche s'échauffe en même temps qu'une partie de la vapeur se condense jusqu'à ce que la tension de vapeur limite soit obtenue.

Maintenant la vapeur est envoyée de la chaudière intérieure dans l'espace compris entre les deux chaudières. Le mortier est alors chauffé par la vapeur à une température relativement constante et soumis de nouveau à l'action de l'agitateur. Cette sorte de cuisson dure environ 12 jours à 2 atmosphères et à 7 atmosphères seulement 2 jours. Il se forme d'un côté des combinaisons de la chaux avec la silice et l'alumine ainsi que l'oxyde de fer du sable, en même temps que de la chaux hydratée reste libre; plus tard cette dernière, subissant l'action de l'air, durcira par absorption d'acide carbonique.

Une fois la cuisson terminée la masse est portée dans une chaudière de refroidissement et l'eau en excès expulsée par condensation. Avec le refroidissement jusqu'à 100° commence le durcissement de la masse.

La matière a maintenant la consistance d'une argile un peu dure, elle est prête pour le façonnage. Cette opération se fait en remplissant des moules de fonte et donnant une pressée ou bien en employant la pressée combinée avec l'emploi d'un calibre. Dans ce dernier traitement, on se sert des machines à briques ordinaires à filière; c'est sur cette dernière qu'on adapte les calibres.

La pierre pressée est encore passablement tendre, pendant les premières vingt-quatre heures, on peut l'entamer avec un outil de bois de modeleur et les jours qui suivent, il est possible de la travailler au couteau. Pourtant le durcissement va en progressant et la pierre atteint finalement la dureté du calcaire de Rüdersdorf.

Dans le brevet de Zernikow, qui ne renferme d'ailleurs aucune revendication formelle, on a laissé de côté une quantité de matériaux qui ne pouvaient à dire vrai, conduire à aucune exploitation sûre mais qui, dans la suite des temps, devait servir à un grand nombre d'inventeurs comme base de leur « nouveau procédé ». Nous avons ici la chaudière close avec vapeur d'eau sous pression, nous avons aussi un malaxeur pour mélanger la chaux et le sable dans un tambour, nous avons le chauffage du mortier par un manteau de vapeur, etc., c'est-à-dire de vieilles choses connues dont, dans des temps nouveaux, on a voulu opérer la résurrection.

Mais en définitive, Zernikow a précisé dans ce premier brevet, d'abord la cuisson de la masse, ensuite son pressage. Sans doute, les pierres de sable et chaux ne furent pas exposées à la pression de la vapeur après pressage. Son procédé est donc irrationnel au point de vue technique et scientifique.

Cette faute de Zernikow Michaelis la saisit et sût en profiter, si bien, qu'aucun des inventeurs ultérieurs n'a pu revenir sur ce point et y ajouter quoi que ce soit.

Michaelis dit, dans son brevet 14195, brièvement : « Je mélange intimement du sable avec 10 à 40 % de chaux hydratée dans des appareils appropriés. Le mélange ainsi obtenu est façonné et placé dans des supports, on le soumet alors à l'action de vapeur d'eau à 130°-300°. Au bout de quelques heures, il s'est formé un hydrosilicate calcaire et la masse est devenue dure, résistante à l'air et à l'eau ».

Tout est dit, c'est l'essence de la fabrication des pierres de sable et chaux : le mélange intime des deux composants, le façonnage en briques et le durcissement sous l'action de la vapeur d'eau. Si Michaelis, de son temps, n'est pas arrivé à faire entrer dans la pratique son invention, cela est dû simplement à l'insuffisance des ressources techniques mises à sa disposition. Nous n'avions, il y a trente ans, ni chaudières suffisamment résistantes, ni presses assez fortes. Et Michaelis devait voir les fruits de son invention tomber au profit des autres, après quelques années et non sans qu'il y ait eu diverses difficultés à surmonter.

Sur ces entrefaites, les inventeurs étaient encore au travail. Presque tout de suite, Zernikow chercha à améliorer son premier procédé. Dans le brevet 29698, le rapport du sable à la chaux éteinte est déjà plus net, il indique de 10 à 1. Il presse le mortier très fort dans des moules solides qu'il introduit dans la chaudière de durcissement, les uns au-dessus des autres, afin d'utiliser la pression résultant du poids des moules supérieurs sur les inférieurs. Les moules supérieurs sont chargés de poids spéciaux. Zernikow reconnaissait ainsi très justement combien il était important de presser le mortier. Une fois la chaudière remplie on envoyait la vapeur et la masse durcissait dans le moule même. A la fin, on arrêtait la vapeur, laissait refroidir à 100° et vidait l'appareil. Ce procédé ne se prêtait qu'à la formation de grosses pierres, ou alors il nécessitait de très nombreux moules.

Dans un troisième brevet 34062, Zernikow passe de l'emploi de la chaux éteinte à celui de la chaux vive. Il veut tirer profit de la pression amenée par l'addition de l'eau, par l'hydratation de la chaux vive, c'est-à-dire utiliser l'augmentation de volume résultante. Ceci nécessitait des moules à parois très fortes et, d'un autre côté, en augmentant l'épaisseur des parois, on diminuait la grandeur des moules naturellement. L'addition d'eau, d'après la revendication du brevet, se faisait supérieurement sur le mélange sec de sable et chaux. Le moule était alors fermé solidement et l'eau agissait à travers la masse. Que l'on obtienne ainsi une extinction complète de la chaux, c'est qu'il est impossible de constater.

Dans une seconde indication donnée dans le brevet les moules étaient munis de fines ouvertures, qui devaient laisser pénétrer l'eau sans que la chaux puisse sortir. Les moules solidement fermés étaient alors plongés dans l'eau chaude pendant un temps assez long. De même, dans ce cas, il n'est pas exact de supposer qu'il y avait extinction totale. Le centre contiendra toujours de la chaux vive et restera tendre, ce qui sera une cause d'irrégularité.

Une troisième indication donne au lieu d'eau chaude l'emploi de la vapeur. Au bout de trois heures d'action de l'eau chaude ou de la vapeur les moules sont encore une fois soumis à l'action de la vapeur d'eau sous pression.

Toutes ces trois méthodes paraissent impraticables pour avoir une hydratation complète de la chaux. Mais il est intéressant de voir que Zernikow a pressenti les procédés suivis ultérieurement, c'est-à-dire

l'hydratation d'un mélange de sable et chaux dans un récipient plus ou moins étanche et éventuellement avec l'emploi d'une certaine pression.

Ces méthodes indiquées par Zernikow étaient même employables théoriquement et n'étaient pas pratiques parce qu'elles nécessitaient beaucoup de travail, des moules résistants et parce que, lorsqu'il s'agissait de petits formats, il fallait recourir à beaucoup de matériel.

Plus tard, R. Avenarius chercha à tourner ces dernières difficultés dans le brevet 76542 ; il se servait de grands moules également, dans lesquels il divisait le mortier en petits morceaux, en introduisant des séparations en tôle pour faire de petits formats. Une fois l'équipage en tôle retiré il remplissait de sable les intervalles. Le durcissement opéré les morceaux se séparaient les uns des autres, ou se laissaient couper facilement en frappant dessus. Avenarius évitait ainsi les moules trop nombreux, mais il augmentait la main-d'œuvre et le produit obtenu était de moins bonne qualité que le précédent. Ce procédé ne peut être considéré comme un progrès.

Cressy et Cie essayèrent de suivre une autre voie que Zernikow et Michaelis dans le brevet 20890. Comme dans le second brevet de Zernikow le mélange était traité par l'eau, introduit dans des moules et pressé. On laissait la masse durcir quelque temps. On démoulait, avec soin, ensuite et l'on plaçait dans un récipient où de l'eau était chauffée presque à l'ébullition ; on abandonnait un temps assez long jusqu'à ce que la masse ait pris de la solidité.

Ce procédé ne pût se maintenir. Les pierres étaient inégales de texture et l'action de l'eau était irrégulière. Le déchet était très grand ; l'emploi de ce brevet n'eût pas de suite.

Dix ans plus tard le procédé Cressy fût combattu par Neffgen qui, dans le brevet 76246, apporta des modifications; au lieu d'eau chaude, qui ne se laissait que difficilement absorber, il employa de l'air humide, chauffé au-dessous de 100°. Le brevet de Neffgen fut exploité par Becker et Clee et introduit dans quelques usines.

La fabrication des pierres fut conduite pratiquement de la manière suivante. La chaux vive était d'abord broyée dans un appareil *ad hoc* et transformée en poudre fine, afin de rendre la matière aussi attaquable que possible par suite de sa grande division. On ajoutait du sable, et dans le mélange sec on provoquait l'extinction par addition d'eau froide. En même temps, dans l'appareil d'humectage, on opérait un mélange intime du mortier humide. Au bout de quelque temps on procédait à un deuxième mouillage et l'on faisait un deuxième malaxage dans un autre appareil, en employant l'eau chaude ou la vapeur. Le mortier était alors moulé en briques du format ordinaire. On portait alors les briques dans des chambres à vapeur, formées par des chambres maçonnées où l'on obtenait une température un peu inférieure à 100°. Au bout de 3 à 5 jours d'action de la vapeur et de refroidissement les pierres étaient terminées. La vaporisation s'obtenait en chauffant l'air par des conduites, l'eau contenue dans les pierres se vaporisait, et il régnait une humidité saturée dans les chambres. Plus tard on fût amené à introduire de la vapeur, enfin même on fit agir de l'acide carbonique pour provoquer le durcissement final.

Nous sommes en présence d'un système en opposition directe avec le procédé de Zernikow et aussi avec celui de Michaelis. Tandis que Zernikow chauffe la masse et se sert de moules solides et ainsi que Michaelis a recours à la vapeur d'eau sous pression, Becker et Clee travaillent avec des pièces pressées en utilisant l'air humide ou la vapeur à tension faible.

On doit convenir de suite que, par ce procédé, on a pu obtenir des pierres de sable et chaux utilisables, et que l'on en obtient encore. Je pourrais établir que, d'après les essais faits simultanément sur différentes sortes de pierres au point de vue de la résistance au feu, des pierres faites à haute et à basse pression, les pierres peu pressées ont montré une bonne résistance au feu.

D'un autre côté il y a des considérations théoriques. Quand les partisans du procédé à basse pression font remarquer qu'ils travaillent à meilleur marché puisqu'ils ont besoin de moins de vapeur et n'utilisent pas de chaudières à vapeur aussi coûteuses que les autres, cela est inexact. En effet, le procédé à basse pression exige au moins 72 heures, c'est-à-dire sept fois plus de temps que le procédé à haute pression. On ne voit donc pas d'où peut provenir l'économie de vapeur. Comme, en outre, le durcissement à basse pression dure sept fois plus de temps, il est donc nécessaire à égalité de production d'employer un espace sept fois plus important que dans le procédé à haute pression : Il semble donc qu'il y a là une question de temps ou plutôt de frais jusqu'au moment où la dernière demi-douzaine de fabriques repentante se convertira au procédé à haute pression. Et cela d'autant plus que la fabrication à haute pression a donné des résultats supérieurs comme résistance.

Mais le procédé à haute pression n'aurait pas été au point dans la découverte fondamentale de Michaelis si, comme on l'a déjà dit, la conception initiale de Michaelis n'avait été remaniée par personne. Tous les procédés pour l'obtention de pierres de sable et chaux à haute pression roulaient sur des détails de fabrication. On n'arrive dans tous ces brevets qu'à une revendication concernant une partie de la fabrication, par exemple, il s'agit de l'introduction d'un nouvel appareil dont l'effet est déjà connu.

Nous avons comme partie importante de la fabrication tout d'abord l'extinction de la chaux. Il est clair que cette hydratation doit être aussi complète que possible afin d'éviter une hydratation ultérieure de la chaux une fois façonnée, avec production de fissures ou éclatement. Mais on va un peu trop loin dans les efforts ! On ne pense pas qu'il ne s'agit pas dans la pierre d'une combinaison de sable et chaux pour avoir une masse exempte de pores, mais plutôt d'avoir une pierre formée de grains de sable dont chacun serait entouré de chaux hydratée. Car ce n'est que sur la force de cimentage de l'hydrosilicate de chaux qui se forme que repose l'obtention d'une masse compacte. Ce n'est qu'à la surface des grains de sable, et spécialement aux points de contact, qu'il y a formation d'hydrosilicate de chaux et une pareille formation est nécessaire. L'hydrate de chaux est et reste hydrate dans les espaces creux entre les grains de sable tant qu'il ne se change pas sur la couche extérieure en carbonate, avec le temps. Quoiqu'il en soit il reste toujours assez de place pour donner asile à un mouvement modéré,

comme cela peut arriver dans toute installation rationnelle. Les fissures des pierres pendant l'action de la vapeur, sur lesquelles nous reviendrons plus tard, ont d'autres causes.

Il ne faut pas oublier que de l'hydrate de chaux bien éteint est nécessaire pour d'autres industries et en quantités beaucoup plus grandes. Par exemple, la fabrication des ciments de pouzzolanes et de laitiers, que l'on doit considérer comme mortiers non poreux, nécessite que l'on fasse attention à ce que l'hydrate de chaux soit complètement éteint. Et justement, les besoins de cette industrie ont fait éclore un des premiers brevets pour l'extinction de la chaux, le brevet Pfeiffer 45711, un exemple frappant de la manière dont fut construit tout un procédé sur une partie de la fabrication.

Ce brevet contient des revendications de cette sorte : Un appareil pour éteindre la chaux sous pression..., caractérisé par une chaudière, chauffage au moyen de foyer direct, gaz de foyer ou vapeur en combinaison avec un récipient ouvert, pouvant se fermer, pour recevoir la chaux vive, et un appareil d'arrosage dont l'ouverture placée juste au-dessus de ce récipient permet de faire couler sur la chaux de l'eau finement divisée.

Pour les petites quantités dans lesquelles on obtient la chaux éteinte, c'est un appareil passablement approprié. On remplit un récipient de chaux cassée en petits morceaux, on le relie à la chaudière et on ferme pour éviter l'accès de l'air. La chaleur produite par l'extinction lors de l'arrivée de l'eau provoque une vaporisatien et il règne une certaine tension dans la chaudière, ce qui favorise et accélère l'hydratation. Alors on chauffe la chaudière soit par un foyer, soit par des gaz ou de la vapeur, afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau, au bout d'une heure la vapeur d'eau est expulsée ainsi que l'eau condensée. Au bout d'une heure et demie de refroidissement la chaudière est ouverte et l'hydrate de chaux est enlevé.

D'après Pfeiffer, la pression obtenue par la vapeur d'eau lors de l'extinction varie de 4 à 5 atmosphères. Cela est séduisant en apparence, mais ce l'est peu en réalité. Pfeiffer fit alors breveter un procédé dont la revendication portait sur l'utilisation de la chaleur et de la vapeur d'eau produite dans l'extinction de la chaux pour la production de pierres de sable et chaux. C'est le brevet enregistré sous le numéro 82782, brevet qui apporta peu de plaisir à l'inventeur, mais coûta beaucoup d'argent à ceux qui prirent des licences.

D'après la description du brevet la chaudière dans laquelle devait s'opérer le durcissement était disposée de telle sorte que les pierres étaient chargées en haut sur un vagon à plateforme, et qu'en bas on remplissait les caisses avec de la chaux. De la description du brevet il semble donc que la chaleur d'extinction de la chaux suffisait pour opérer le durcissement des pierres sans qu'il soit besoin de recourir à d'autre adjuvant. Cela aurait été, sans aucun doute, un important progrès.

Pour utiliser ce brevet, Pfeiffer s'associa avec Michaelis et Olschewky sans toutefois avoir de résultat. En fin de compte, Olschewsky resta seul possesseur du brevet. Encore dût-il se convaincre bientôt qu'avec cela il n'était pas en état d'entreprendre grand'chose. Il m'a semblé (quoique cela soit difficile à tirer de sa lecture) que le brevet 108245 pris par Olschewsky n'a comme revendication que l'extinction de la chaux avec la quantité d'eau nécessaire prise non à l'état d'eau, mais à celui de vapeur sous pression moyenne. Il n'est pas établi dans cette revendication, même pour Olschewsky, que cela soit indispensable dans la pratique et que cela se comprenne de soi-même pour le technicien ; pendant toute la durée du durcissement les tubes qui amènent la vapeur destinée à agir sur la chaux restent en communication avec la chaudière sous pression et lui apportent constamment de la vapeur. En second lieu, faut-il que la vapeur à pression moyenne puisse agir pour le durcissement des pierres fraîches, ce sur quoi Michaelis d'ailleurs avait vainement cherché d'établir un brevet.

Dans le brevet 82785, Olschewsky s'est torturé en essayant divers modes de travail, sans succès. Il n'y avait plus qu'à obtenir le durcissement des pierres brutes, et à cela il ne pouvait arriver. La raison était facile à saisir ; la chaleur d'extinction de la chaux était relativement trop faible. Un exemple le fera rapidement saisir.

Prenons une chaudière contenant 6000 briques, pesant en tout 22 700 kilogrammes, ces 6000 briques qui renferment 6 $^0/_0$ de leur poids de chaux contiendront 1 332 kilogrammes de chaux. Comme 1 kilogramme de chaux s'hydrate en dégageant 277 calories, on aura pour les 1 332 kilogrammes 370 000 calories lors de l'hydratation. D'autre part, comme 1 kilogramme de bon charbon développe de 7 300 à 7 500 calories, la chaleur d'hydratation des 6 000 briques correspondra à celle de 50 kilogrammes de houille, qui, bien comptés, coûtent 75 pfennings (0 fr. 93). L'effet utile par 1 000 briques correspondra donc à l'économie de 15 centimes par mille, ce qui ne représente pas 1 $^0/_0$ des frais de la production totale.

Deux essais, que j'ai dû faire comme expert, confirment ce que je viens de dire. On prit deux chaudières identiques de dimensions, et l'une fut chargée de 6 000 briques, l'autre restant vide. Mais dans les deux on mit la quantité nécessaire de chaux dans les caisses d'extinction, et les chaudières furent aussitôt hermétiquement fermées. On ferma la conduite d'arrivée de la vapeur lorsque dans chacune des deux chaudières on eut introduit la quantité d'eau correspondante à l'extinction. Très vite on vit les manomètres commencer à monter, et au bout de 7 minutes, ils étaient arrivés au maximum de leur effet dans les deux chaudières. On lisait 3/4 d'atmosphère dans la chaudière occupée par les pierres, et 1 3/4 dans celle qui était restée vide. Quelques minutes après les deux manomètres commencèrent à descendre lentement.

Ces deux expériences montrent d'une façon frappante que l'effet produit par la chaleur d'hydratation de la chaux est bien faible et très court. C'est caractéristique et en même temps facile à comprendre théoriquement, que cet effet utile se montre plus faible dans la chaudière remplie que dans la chaudière vide ; il y a augmentation des surfaces de condensation et de refroidissement grâce aux 6 000 briques. Aussi la pression n'arrive pas à atteindre la même valeur. Cette pression dépend de la tension de la vapeur provenant de l'eau d'hydratation en excès et de la tension de l'air de la chaudière que la chaleur d'hydratation a chauffé et dilaté.

On pourrait toujours dire : l'effet utile est très petit, mais il existe ! Aussi, doit-on le contester. Tout d'abord l'introduction et l'enlèvement des caisses d'extinction, lourdes et incommodes à manier, coûtent de la main-d'œuvre, dans le cas où l'on n'a pas recours à des appareils de décharge coûteux, plus que l'économie de 15 centimes. En second lieu, l'hydrate de chaux obtenu n'est pas homogène. A la partie inférieure, où l'eau s'amasse, l'hydrate est humide et pelotonné, en haut, où seule la vapeur a agi pour l'hydratation, l'extinction n'est pas complète. Dans le cas particulier où l'on a des chaux un peu argileuses, c'est une circonstance bien désagréable.

Le brevet 82785 ne permet pas de travailler meilleur marché, il est plus cher, et par suite moins avantageux. Il fut cassé à la fin de 1902, par la juridiction. Ce fut un des cas les mieux caractérisés où un brevet portant sur un détail de fabrication fut baptisé « procédé ».

Un cas tout semblable fut celui du brevet 103777 de Kleber, à Mayence. Ici, voici ce que disait la revendication : procédé pour l'obtention de pierres de sable et chaux au moyen d'une chaudière de pression et de vapeur surchauffée (ceci était connu depuis Michaelis et tombé depuis dans le domaine public). L'auteur faisait connaître qu'il procédait à l'extinction du mélange sable et chaux vive avec de l'acide chlorhydrique étendu à 5 ou 10 $^0/_0$.

Le point important du brevet était donc seulement l'extinction avec de l'acide chlorhydrique, ce qui forme une partie et non pas la partie la plus importante de la fabrication. Sur cela on avait bâti tout un procédé, toute sa marche, ce qui n'avait rien à faire avec l'extinction.

Dans le brevet de Pfeiffer on voit enfin une apparence de rectification, mais qui semble même au profane présenter un avantage aussi faible qu'un avantage peut l'être. Il s'agit, comme la chaux se laisse difficilement éteindre, d'ajouter de l'acide chlorhydrique. C'est faux ! Cette proposition que la chaux s'éteint mal ne se vérifie qu'avec des chaux argileuses ou trop cuites. L'acide chlorhydrique, tout comme l'eau, attaquera la chaux vive, qui n'a pas besoin de cet appui. On peut du reste séparer un mélange de chaux et de calcaire quantitativement. On comprend tout de suite que la manipulation de l'acide chlorhydrique dans une usine de pierres de sable et chaux n'est pas admissible.

Kleber n'est pas persuadé non plus de l'exactitude absolue de son procédé. Cela se voit dans la description du brevet, dans laquelle le mélange est soumis plusieurs fois à l'action d'un appareil mélangeur, puis va se déposer.

A citer aussi le brevet 137295 de H. Nehbel, à Schöneck. Dans celui-ci on préconise une sorte de chaux plutôt qu'une autre. Nehbel fait son mélange de chaux et sable avec de l'eau additionnée de 2 à 3 $^0/_0$ de salpêtre, afin de donner de la solidité aux pierres, sans penser toutefois aux inconvénients en résultant pour la maçonnerie.

On dut alors revenir à l'idée mère de Pfeiffer. Par suite des difficultés de manœuvre des caisses d'extinction et de l'inégalité des résultats on pensa à se servir de récipients dans lesquels on pourrait faire remuer la masse. Le premier appareil de ce genre fut le tambour proposé par Jäger, de Berlin, dont le brevet fut acquis par Olschewsky. L'appareil comprenait un tambour tournant autour de son axe ; on remplissait ce tambour de chaux vive, puis l'on y introduisait de l'eau en quantité suffisante, et l'on faisait tourner.

Cet appareil avait deux inconvénients : la température s'y élevait considérablement, et par suite la tension de la vapeur d'eau au point d'y devenir dangereuse, et ensuite l'hydrate n'était pas homogène.

Jäger et Olschewsky firent une addition de 120113 à ce brevet 109555. Au lieu d'eau on se servait du sable humide, qui devait entrer dans la composition de la masse, en n'en employant que la quantité nécessaire pour ne pas arriver à une température trop élevée. Les grains de sable augmentent la surface de condensation et diminuent le danger provenant d'une augmentation trop considérable de la tension de la vapeur d'eau, en outre, on a, en opérant ainsi, un mélange préalable avantageux. Ces trois avantages réunis facilitèrent l'entrée de ce tambour dans l'industrie des briques de sable et chaux.

Les frères Forstreuter d'Oschersleben dans leur brevet 130501 apportèrent une autre solution pour amoindrir la tension de la vapeur d'eau. Leur appareil comprend également un tambour rotatif. L'axe du tambour est creux et est traversé par un courant d'eau. Ce dispositif permet d'éviter un trop grand échauffement, il est complété par un appareil auxiliaire favorisant la condensation de la vapeur.

Beil, de Charlottenbourg, a également construit un tambour analogue qui se distingue par ce détail de construction que dans le récipient qui doit recevoir l'eau on a disposé un appareil pour recueillir les poussières.

Schwarz et Meurer ont combiné un tambour ouvert dans lequel l'extinction et l'addition de sable se font simultanément ; jusqu'ici on n'a pas établi à qui revenait la priorité. Ils revinrent aux récipients solides pour opérer l'extinction. Leur appareil se compose d'un cylindre horizontal dans lequel se meut un agitateur. Au moyen d'un manteau extérieur le cylindre peut être chauffé à la vapeur. Un tube permet l'évacuation, un autre relié à une pompe donne la latitude de faire un vide relatif dans le cylindre. On commence par mettre du sable dans le cylindre et l'on chauffe à la vapeur, ce qui sèche le sable ; on aide à la dessiccation en faisant jouer l'aspirateur et l'agitateur. On ajoute alors 5 à 7 $^0/_0$ de chaux en poudre avec la quantité d'eau nécessaire. La masse est alors mélangée et chauffée, sans cette fois produire d'aspiration.

En opérant ainsi on a un mélange homogène de sable et de chaux régulièrement hydratée.

Kreft, à Ecksey en Westphalie, a combiné un appareil breveté sous le n° 101954 et qui est destiné aux mêmes usages. C'est un cylindre mélangeur, long, pouvant se fermer, et dans lequel on envoie, par un trou de charge, le sable et la chaux dans les rapports voulus. Un arbre à ailettes tourne le long de l'axe et opère le mélange des matériaux. L'extinction s'opère au moyen de vapeur envoyée en sens inverse de la marche de la matière.

Pour terminer, il nous reste encore à dire quelques mots du procédé de Michaelis pour obtenir la chaux éteinte et breveté sous le n° 128050. Michaelis est parti de ce fait que le lait de chaux contient

trop d'eau pour donner un mortier susceptible de bien se presser, tandis que la chaux éteinte est difficile à obtenir bien régulière. Il mélange alors, afin d'avoir un bon mortier pour le pressage, de l'eau, du lait de chaux et de l'hydrate sec. Ce mélange est ensuite introduit dans des caisses, et en même temps que des pierres façonnées, on le met dans la chaudière afin de faire agir sur le tout la vapeur d'eau. Ce mode opératoire est resté sans valeur pratique à cause des frais supplémentaires qu'il occasionne.

En somme, ce qui est à éviter, et ce que les inventeurs ont cherché, c'est à éviter dans la chaux éteinte la présence de chaux non éteinte. Dans l'appareil de Numford-Moodie on arrive à cette séparation par l'emploi d'un courant d'air convenablement réglé ; la différence de densité de la chaux vive 3,080 et de la chaux éteinte, 2,078 est suffisante pour permettre l'application de cet appareil.

II

Occupons-nous maintenant de la préparation de la masse jusqu'au moment où elle doit aller dans les presses ; nous avons deux méthodes à distinguer. Nous pouvons employer la chaux sous forme de lait de chaux, ce qui amène beaucoup trop d'eau. C'est ainsi que voulait opérer Michaelis dans le brevet 128050. Nous avons aussi à considérer l'emploi de chaux vive ou d'hydrate ; nous ajouterons donc au sable une matière à hydrater ou bien déjà hydratée.

Ce dernier procédé est le plus ancien. On l'emploiera plus volontiers dans les cas où l'on aura du sable dont l'humidité est variable, ou dans les régions à température peu constante. L'hydratation se fait dans un tambour ou dans un humecteur en y adjoignant un séparateur, on arrive ainsi à faire un bon hydrate.

Le sable que l'on va introduire est plus ou moins chargé d'eau soit par les pluies, soit par suite de sa provenance d'un fleuve ; on le sèchera d'abord à l'air, ensuite dans un appareil spécial afin de ne pas avoir dans le mortier une teneur en eau trop élevée, mais bien une teneur égale. On peut sécher le sable artificiellement par divers moyens. Les tambours sécheurs sont bien à leur place ici. Celui de Möller et Pfeiffer peut très bien servir Le sable tombe par un entonnoir dans un tambour, partagé en cellules sur toute sa longueur de manière à obtenir l'étalement sur une grande surface ; une grille fournit de l'air chaud qu'un éjecteur entraîne dans toute la longueur du tambour. L'éjecteur aspire non l'air extérieur mais celui qui a traversé le tambour et qui est encore chaud, 1/6 seulement s'échappe au dehors, de sorte que l'on utilise complètement l'effet de cet air chaud.

Meurer a préconisé un autre mode opératoire. Il se sert d'un tuyau court avec des degrés comme ceux d'un escalier que le sable parcourt de haut en bas. Le séchoir des frères Pfeiffer est établi sur le même principe, il est soumis aux mêmes inconvénients qui proviennent de ce que le sable ne recouvre pas également les surfaces de chauffage, ce qui n'utilise pas tout l'effet.

Un troisième procédé est dû à Schwarz. La dessiccation a lieu dans un appareil chauffé à la vapeur en même temps qu'a lieu une aspiration de la vapeur dégagée. Ceci est plus coûteux que l'emploi du tambour sécheur. Mais on a l'avantage de pouvoir opérer dans un même appareil la dessiccation du sable l'hydratation de la chaux et le mélange du sable avec la chaux.

La machine de Schwarz tient le milieu entre les deux procédés, elle peut travailler avec de l'hydrate de chaux ou bien avec de la chaux vive. Quand on l'emploie avec la chaux vive, on prend cette matière à l'état de poudre et l'on travaille avec du sable sec et une quantité d'eau réglée. Cette machine fait le mélange et le malaxage de la masse, sans que la température s'élève beaucoup. La chaux est prise, comme nous venons de le dire, sous forme de poudre, c'est toujours ainsi que l'on doit l'employer quand il faut l'hydrater en présence de sable. Le sable agit en créant une plus grande surface et une plus grande masse refroidissantes, il évite un trop grand échauffement. Pour amener la chaux à l'état de finesse suffisant, un moulin à billes donne de bons résultats ; le fonctionnement est peu coûteux on peut l'évaluer à 6-9 centimes par 100 kilogrammes de chaux.

Le choix des matériaux n'est pas indifférent, la chaux grasse est à préférer à la chaux maigre et à la chaux hydraulique. Le sable doit être à arêtes vives et ne pas avoir un trop gros grain. Glasenapp a donné des points de repère qui sont intéressants. D'abord il a montré que l'élévation de la pression de 5 à 10 atmosphères, avec une ascension de la température de 151 a 179° amènent la formation de silice soluble quand on opère avec du sable fin de 2 1/2 à 3 fois, avec du gros sable jusqu'à 8 fois peut-être, suivant la teneur du mélange en chaux. A égalité de pression la finesse de grain a donc une importante influence sur la quantité de silice soluble formée. Le sable fin à 5 atmosphères en donne environ 7 fois, a 10 atmosphères toujours 2 1/2 à 4 fois plus que le gros sable. Ceci correspond presque au rapport des surfaces en jeu dans les deux cas. Il sera donc bon de tamiser le sable pour en éliminer les parties trop grosses.

Il est bon aussi de prendre en considération la pureté du sable, principalement en ce qui concerne les constituants argileux. A ce point de vue, il n'y a pas communauté d'opinion, car Meurer et Girard ajoutent au sable pur un peu d'argile, désirant par cela arriver à une résistance plus élevée. Il y a là une erreur qui fait négliger le côté physique en présence de la question chimique. Il ne s'agit pas en effet ici d'influences chimiques favorables. La résistance dépend plutôt d'actions mécaniques ; dans le cas qui nous occupe, l'addition d'argile, en augmentant la plasticité, facilite le pressage, que Meurer et Girard ont effectué, dans leurs essais, avec une énorme presse hydraulique. Que coûte, par exemple, l'emploi d'une semblable presse ? c'est là le côté désagréable de l'affaire.

E. Rott, d'Altenmühle, rejette complètement le sable et ne travaille qu'avec de l'argile aussi exempte de sable que possible, à laquelle il ajoute 10 à 20 % de chaux, en faisant le durcissement avec de la vapeur n'ayant pas moins de 10 à 15 atmotphères pendant une durée de 3 à 10 heures.

On peut supposer cependant que plus le sable est pur et plus la formation de l'hydrosilicate est facilitée, et par suite plus la solidité doit être développée.

Les rapports du mélange chaux et sable sont compris entre des limites maxima et minima. En général, pour du sable sec, une addition de 5 à 7 % de chaux semble être juste. Glasenapp a de même trouvé pourtant dans ses expériences que l'élévation de la teneur en chaux de 10 à 20 % ne provoquait pas une augmentation de la formation de silice soluble. Déjà une teneur en chaux de 10 % n'est pas complètement utilisée pour former l'hydro-silicate. Il reste une partie de la chaux, comme hydrate libre, après l'action de la vapeur ; cet hydrate se transforme de proche en proche au carbonate par suite de l'action de l'air et contribue de son côté au durcissement de la masse.

Dans des pierres faites avec 10 % de chaux. Glasenapp a trouvé suivant la finesse du sable employé, 3,33 et 7,38 % de silice soluble après durcissement à la vapeur. Moi-même j'ai déterminé dans des pierres différentes cette teneur en silice soluble et je l'ai trouvé de 3 3/4 à 5 1/4 %, en moyenne. Il s'agissait de mélanges renfermant du sable à arêtes vives, plutôt gros que fin, ayant une teneur en chaux comprise entre 6 1/2 et 9 1/2 %, et soumis à la vapeur ayant une tension de 8 atmosphères en moyenne.

Le mélange de la chaux avec le sable ne présente pas de difficultés insurmontables car les quantités des deux matières, tout comme leurs poids spécifiques présentent des différences importantes. En travaillant avec le tambour à éteindre la chaux de Forstreuter, l'emploi d'un mélangeur pouvant fonctionner en exerçant une certaine pression est à conseiller énergiquement. L'utilisation d'une vis mélangeuse ordinaire n'est pas à considérer, car on ne mêle pas ainsi suffisamment. On pourrait cependant se servir d'un appareil, comme celui de l'Eisenwerke A. G. de Hambourg (autrefois Nagel et Kämp) qui opère le mélange avec deux vis provoquant deux courants opposés et qui est particulièrement approprié quand il s'agit de matériaux terreux humides. Un moulin à meules rotatives est à préconiser dans ce cas, nous n'en donnerons pas la description supposant ce genre de broyeur bien connu de nos lecteurs.

Nous nous contenterons de signaler en passant l'inutilité des brevets ayant trait à la protection de la chaux contre le gaz carbonique de l'air pendant le broyage. Il y a trop peu de ce gaz dans l'air pour qu'il y ait lieu de se préoccuper de ce qu'il peut produire.

Une fois le mélange obtenu, la masse n'a pas toujours la quantité d'humidité nécessaire pour opérer un bon pressage. Il faut un humectage ultérieur suivi d'un mélangeage et d'un malaxage. Ceci est d'une grande importance telle qu'on l'a gardé secret. Si les briques montrent des fissures ou bien si les pierres présentent des éclatements ce peut être aussi bien une teneur trop faible en chaux non hydratée avec rehydratation pendant le durcissement qu'une quantité d'eau trop élevée qui en est la cause. Comparons les deux points. Si des 6 % de chaux de la pierre il y a un 1/2 (c'est-à-dire 1/12 du mélange total) qui n'est pas hydraté, dans la quote part de la chaux c'est qu'on y trouve 9 % de chaux vive ce qui est un chiffre élevé. Cela ne fait que 1/2 % de la masse de mortier, dans une masse qui n'est pas devenue compacte et se trouve par conséquent encore poreuse. De ce 1/2 % de chaux vive on arrive à 3/4 % d'hytrate de chaux par rehydratation : l'augmentation de volume est donc minime, elle est absorbée par les pores comme Rinne l'a établi en examinant des coupes minces.

Que se passe-t-il avec un excès d'eau dans le mortier au moment du durcissement ? Sans regarder de très près on voit que des différences dans l'eau du mortier, atteignant 3 à 4 % et plus peut être, peuvent avoir une action notablement plus énergique que 1/4 % de surcroît en hydrate de chaux. Et cela se passera d'autant plus énergiquement, que l'action de la chaux continuant à s'hydrater a lieu progressivement pendant le durcissement, l'eau en excès au moment de l'introduction de la vapeur dans la chaudière au début, alors que la brique est extraordinairement sensible, se vaporisera dans un temps très court. Cette production de vapeur tumultueuse et l'augmentation de volume qui suit seront naturellement mal supportés par la pierre encore tendre et ne pouvant offrir aucune résistance.

Ce ne sont donc pas les petites quantités de chaux restant à éteindre mais plutôt la vapeur d'eau se dégageant de l'eau du mortier en excès qui peuvent être les causes de la production des fissures ou des éclatements des briques dans la chaudière. On ne saurait donc pas insister assez sur l'importance de ce point de la fabrication. Ce n'est donc pas sans raison que j'ai fait ressortir l'importance de partir de matériaux secs comme Schwarz le fait.

Il est aussi de la même importance que l'humidité soit répartie régulièrement dans toute la masse. Le contrôle est incomparablement plus difficile que dans la fabrication des briques de ciment Portland. Ici il y a tendance aussi à ce que la poudre fasse des grumeaux en s'humidifiant, parce que la masse n'est pas également mouillée. Dans la pâte des pierres de sable et chaux ce soutien fait défaut, tandis que l'humidification régulière est beaucoup plus importante que pour les briques de ciment brut.

La mise en briques de la pâte s'opère comme dans les briqueteries avec des pierres automatiques. Plusieurs systèmes ont été essayés avec succès. Comme premier type nous avons la presse utilisée pour les briques de laitier, il suffit dans notre cas d'avoir un appareil plus résistant à cause de la difficulté que présente la matière au pressage. On peut avec une presse arriver à produire 900 briques à l'heure en dépensant 3 à 4 chevaux. Un second système comprend les presses à choc, comme celle de Dorsten. La pression n'est plus donnée par une combinaison de cames ou d'excentriques, elle provient de la chûte d'une masse. On arrive à obtenir avec une presse double 1 500 briques du format normal à l'heure en consommant 2 à 2 1/2 chevaux. La presse hydraulique forme le troisième type. Il est nécessaire d'avoir un ou deux accumulateurs pour son service. La production d'une semblable presse est de 1 000 briques à l'heure ; la presse prend 2 chevaux et la presse auxiliaire 10 chevaux.

Une fois pressées les briques sont amenées dans la chaudière ou va s'opérer le durcissement. On les range, au sortir des presses, sur les plateaux d'un wagonnet et l'on introduit le tout dans la chaudière. L'enlèvement et le remplissage s'exécutent rapidement pour que les briques n'aient pas à souffrir de l'eau de condensation. Ce durcissement dans une chaudière est contenu dans le brevet 14195 de Michaelis; on y indique l'emploi de vapeur ayant de 8 à 10 atmosphères. Plus la pression est élevée et plus la durée du durcissement est courte ; avec la pression indiquée elle dure de dix à onze heures.

A côté du procédé de Michaelis où l'on a recours à une pression élevée on se sert encore dans quelques fabriques du procédé à basse pression de S. Neffgen, breveté sous le n° 76247. Dans son appareil il y a une action combinée de l'air chaud humide et de vapeur détendue. Le durcissement est beaucoup plus long en opérant ainsi et les produits sont inférieurs comme solidité à ceux de Michaelis ; il est vrai qu'au feu ils ne se comportent pas d'une manière défavorable. On ne doit pas employer de sable un peu gros quand on suit ce procédé car, avec la grosseur du grain et la diminution de surface qui en résulte, il n'y a qu'une faible production de la matière agglutinante, l'hydrosilicate de chaux.

Pour compléter je mentionnerai que Pohl et Cie, de Buda Pest ont breveté, en Autriche n° 5087, ainsi de Schulther de Zurich (121104), tout comme Michaelis, d'opérer à 200° mais en employant de la vapeur à la pression normale.

Plus tard Croizier et Cie de Paris, ont fait breveter (124444 et 135669) l'emploi d'une chaudière verticale et d'un procédé pour recueillir et revaporiser l'eau qui se dépose dans la chaudière.

Tout ceci n'est qu'à citer, cela n'a aucune valeur tant au point de vue théorique que pratique.

La brique sortant de la chaudière de durcissement est maintenant prête à l'expédition et à l'emploi : Rinne a publié d'intéressantes observations sur ces pierres artificielles. Tout d'abord il a fait ressortir que la pierre de sable et chaux n'est pas comparable à la pierre sableuse naturelle avec faible teneur en chaux comme agglomérant. La pierre artificielle de sable et chaux est plutôt une pierre sableuse cimentée par un hydrosilicate calcaire qu'une pierre de silicate calcaire. Tout l'hydrate de chaux n'a pas été transformé en hydrosilicate, il reste toujours une partie de la chaux hydratée non transformée, qui subit l'action du gaz carbonique de l'air et passe à l'état de carbonate. D'autre part avec les sables argileux on a toujours un peu d'aluminate de chaux.

Les coupes faites par Rinne laissent voir au microscope les composés suivants : du sable, de l'hydrosilicate de chaux, du carbonate de chaux et de la chaux hydratée. Le liant examiné par transparence en lumière ordinaire apparaît comme une masse en grains fins ou en écailles minces de couleur jaune clair. Avec un grossissement fort et l'emploi de lumière polarisée. Rinne a établi que le liant, composé de ces innombrables petits grains ou écailles fines, semble faiblement biréfringent ou par places isotrope, avec l'acide chlorhydrique on peut reconnaître la présence de calcaire. L'étude de ces pierres a montré la présence de pores d'où l'on a déduit les qualités de ces pierres vis-à-vis de la traction, de la gelée, des intempéries, du passage de l'air et de la conductibilité pour la chaleur.

Dans les pierres terminées la plus grande partie de la chaux est à l'état d'hydrosilicate, une plus faible portion, dans le noyau probablement, reste à l'état d'hydrate tandis qu'une troisième portion, au voisinage de la surface est formée de carbonate. Avec le temps, par suite de la porosité, l'action de l'acide carbonique se poursuit, attaque la chaux hydratée libre et finit par agir sur l'hydrosilicate qu'il détruit. Dans les pierres de sable et chaux, à mesure qu'elles vieillissent, on doit donc trouver une couche externe presque uniquement formée de carbonate de chaux. Cette action de l'acide carbonique est connue depuis longtemps, du reste. C'est elle qui provoque la transformation du feldspath en argile. Dans les mortiers on constate des phénomènes analogues, les vieux mortiers restent frais dans le milieu au bout de plusieurs siècles.

Pour accélérer la carbonatation les inventeurs n'ont pas été embarrassés comme le prouvent les brevets pris à ce sujet. Hauenschild de Berlin (83321) ajoute à la masse du carbonate d'ammoniaque qui devra fournir l'acide carbonique devant activer la carbonatation. Hörisch de Berlin (121325) a recours à l'acide carbonique ou à des mélanges gazeux en renfermant. Michaelis lui-même a pris un brevet (126552) ; il a recours aussi à l'introduction de carbonate d'ammoniaque. L'emploi de l'acide carbonique a fait l'objet des brevets de C. Mey (51692), de Th. Thom. Wood et A. Oakes, de Londres, Meurer et Bormann-Zix (128477) (122023) ont fait des recherches dans un autre ordre d'idées. Ils revêtent les briques d'une couche de fluorure de calcium et silice gélatineuse en faisant agir superficiellement l'acide fluorhydrique.

La fabrication des briques de sable et chaux a donné lieu à la prise de brevets d'un autre ordre que nous ne passerons pas sous silence, ils ont trait à la coloration de la masse. Schulthers de Zurich a pris trois brevets 113 818, 133 618 et 135104 dans ce sens. Il faut remarquer à ce sujet que les colorants introduits ne doivent pas renfermer d'acide sulfurique dont la présence amène la production de gypse ce qui cause des perturbations chimiques dangereuses pour la pierre.

III

Nous terminons cette étude en décrivant deux installations types travaillant l'une avec de la chaux vive, l'autre avec de la chaux éteinte.

A. — Nous supposons que nous sommes au voisinage du sable et que la chaux nous arrive par chemin de fer. Le sable chargé sur des chariots à bascule est amené aux tamis. Le tamisage est nécessaire car le sable renferme de gros grains ; des tamis le sable, séparé des cailloux, est conduit dans un séchoir Möller et Pfeiffer. L'installation de ce séchoir est nécessaire car nous avons à compter avec la température et les intempéries. Ce séchoir amène notre sable presque à siccité complète de sorte que nous sommes en état de n'ajouter que la quantité d'eau rigoureusement nécessaire. Du tambour sécheur le sable est amené par une vis jusqu'à une balance double de Reuter et Reisert qui, automatiquement, pèse et fait tomber la quantité déterminée de sable sec.

La chaux arrive par wagons. Nous la supposerons très difficile à éteindre. Elle passe d'abord dans un broyeur, puis dans un moulin à billes qui la donne sous forme de gros sable. Une vis l'emmène et la distribue dans deux tambours de Forstreuter pour l'extinction où elle est transformée en hydrate, les deux appareils fonctionnant alternativement. L'hydrate terminé tombe dans une autre vis trans-

porteuse qui l'amène à une balance comme la précédente. Ici a lieu en même temps la pesée du sable et de la chaux.

Jusqu'à la pesée sable et chaux vont isolément. D'abord l'appareil les vide ensemble et en même temps dans un récipient d'où ils vont dans une vis mélangeuse, puis dans un mélangeur différentiel où tous deux sont mêlés avec la quantité d'eau nécessaire. Ce mélangeage et le malaxage s'opèrent sous des meules. Enfin le mortier fini va rejoindre les 2 presses au moyen d'une vis transporteuse.

Ensuite les briques finies séjournent 12 heures dans la chaudière de durcissement, suivant les données de Michaelis, dans la vapeur à 8 atmosphères. On les tire ensuite.

B. — Dans cet exemple on travaille avec de la chaux vive d'après le procédé de Schwarz.

Le sable est séché comme précédemment dans un séchoir à vapeur. La chaux vive passe d'abord dans un concasseur, puis dans un moulin à billes. La poudre de chaux est alors envoyée au mélangeage avec la quantité de sable voulue. On ajoute l'eau en quantité nécessaire et l'on malaxe et mélange. La masse est alors envoyée aux presses. Une fois façonnées les briques subissent le durcissement à 8 atmosphères d'après Michaelis.

En comptant l'installation totale comme il suit :

Terrain	30 000 marks
Bâtiment	55 000 »
Machines	183 000 »
Capital d'exploitation	50 000 »
	318 000 = 397 500 francs

L'usine doit produire avec 10 heures de travail, 15 millions de briques avec un prix de revient d'environ 15 francs, 30 par mille.

D'après mes notes sur la production des briques le prix de revient de 1 000 briques peut s'évaluer.

2 1/2 mètres cubes de sable à 30 pf.	0,75 marks
200 kilogrammes de chaux à 120 pf. le quintal	2,40 »
150 kilogrammes de charbon à 50 pf. le quintal	2,25 »
Journée d'ouvrier	3,00 »
Réparations	1,60 »
	10,00 marks
Amortissement	2,09 »
Frais de manœuvre	1,50 »
	13,50 marks

Ces chiffres sont obtenus en calculant une production de 6 millions, ils diffèrent un peu de ceux donnés pour la fabrique citée plus haut (13,60 marks = 16,86 francs). La cause en est à la diversité des circonstances et des régions.

IV

Il nous reste encore à faire quelques remarques sur les propriétés des pierres de sable et chaux.

Leur résistance au feu est bonne, elle est comprise entre celles des pierres à bâtir et des klinkers. Il en est de même pour leur solidité, pour les pierres faites à haute pression. Leur résistance est digne d'attention, elle atteint 250 kilogrammes par centimètre carré.

Pour les pierres provenant de la fabrication à basse pression les chiffres sont moins élevés. J'ai essayé moi-même de ces pierres et, d'après mes données, les résultats oscillent entre 73 et 127 kilogrammes.

Le Verein des fabricants de pierres de sable et chaux indique une solidité minima de 140 kilogrammes par mètre carré. La solidité n'est ébranlée ni par le feu, ni par le froid. Des pierres ayant servi aux essais ont donné, d'après la Versuchsanstalt de Charlottenbourg, environ 183 kilogrammes et des pierres, soumises 25 fois à un refroidissement de 12°, 219 kilogrammes.

Leur pénétrabilité dépend de leur texture ; elle est très variable d'après Rinne. L'absorption de l'eau est liée à la préparation de la pâte ; elle va de 6,5 % à 15 1/2 %. Ces nombres ont été déterminés naturellement sur des pierres séchées, car naturellement ces pierres contiennent de 3 à 7 % d'humidité.

Ces pierres présentent une difficulté pour leur envoi, elles s'abiment aux angles et aux coins plus facilement que les briques ordinaires aussi doit-on soigner leur empaquetage.

VARIA

Étude sur les propriétés de la galalithe.

Par **M. Siegfeld.**

(*Z. angew. Ch.*, **1904**, p. 1816.)

La *Vereinigten Gummiwaarenfabrik* (Harbourg-Vienne) vend sous le nom de *Galalithe* un produit obtenu par compression de la caséine du lait et traitement par le formaldéhyde. C'est une matière très dure, élastique qui peut être sciée, percée, limée, polie, tournée, etc.

La précipitation de la caséine s'effectue, soit par un acide, soit par la présure, soit encore par un sel métallique (à base de métal lourd). Le précipité de caséine est déshydraté par la chaleur ou par la pression jusqu'à ce qu'il soit devenu compact et translucide ; il est alors durci par le formaldéhyde. On attribue une importance spéciale au fait que le formaldéhyde n'est pas ajouté avant la précipitation.

Lorsque l'on emploie des sels métalliques colorés (cuivre, nickel) pour effectuer la coagulation de la caséine, on obtient des produits colorés.

La densité de cette substance est 1,30. L'analyse du produit, lequel ne se dissout pas sans décomposition profonde, a dû se borner au dosage de l'azote suivant Kjeldahl et à celle des cendres. L'échantillon analysé renfermait 11,60 % d'azote ou en admettant le facteur 6,35, 73,66 % de caséine et 6,69 % de cendres. Ces dernières se composant de : CaO : 48,30 ; MgO : 2,07 ; P^2O^5 : 49,90.

24 heures à la température ordinaire — Observations	Quantité de substance dissoute	1 heure à la température d'ébullition — Observations	Quantité de substance dissoute
	grammes		grammes
1. *Eau*			
La galalithe est un peu ramollie superficiellement, l'éclat est affaibli, la couleur n'est pas altérée. Elle reprend ses propriétés primitives en séchant à l'air.	0,0035	Comme à la température ordinaire.	0,0065
2. *Soude normale*			
La galalithe devient translucide à sa surface et mou ; il se laisse rayer par l'ongle et couper au canif. Faible odeur de triméthylamine. La soude ne dissout pas de quantités nuisibles de matière ; la liqueur acidifiée reste claire. Enlevé du liquide, le produit redurcit peu à peu mais ne recouvre pas son éclat	—	Comme à la température ordinaire.	—
3. *Ammoniaque normale*			
Action déjà sensible au bout de quelques minutes. Au bout de 24 heures la masse est entièrement gonflée à part un petit noyau, elle est alors gélatineuse, friable entre les doigts. Au bout de quelques jours d'exposition à l'air elle recouvre toutes ses propriétés primitives sauf son éclat.	0,027	Altérée comme à la température ordinaire, mais cependant moins fortement.	0,0115
4. *Acide sulfurique normal*			
Action un peu plus fort que celle de l'eau. L'éclat disparaît pour toujours	—	Le liquide devient trouble au bout de quelque temps et commence à mousser. La galalithe se gonfle superficiellement et devient molle et gluante sur une épaisseur de 1 millimètre environ.	—
5. *Acide acétique normal*			
Action un peu plus fort que celle de l'eau. La surface devient mate, la substance molle. Elle recouvre ses priétés, à l'exception de son éclat par quelques heures d'exposition à l'air	0,0165	Comme à la température ordinaire.	0,042
6. *Alcool*			
Aucun changement.	0,001	Aucun changement	0,002
7. *Ether*			
—	—	Aucun changement	0,0015
8. *Ether de pétrole*			
—	—	Aucun changement	0,0005

La résistance aux liquides jouant un grand rôle dans l'application à la fabrication d'objets d'un usage courant, nous avons examiné comment la galalithe se comporte vis-à-vis de divers dissolvants : eau, lessive de soude, ammoniaque, acide acétique, acide sulfurique, alcool, éther, éther de pétrole. Les alcalis et les acides furent employés à l'état de solutions normales. Deux essais furent faits avec chaque liquide : l'un de 24 heures à la température ordinaire, l'autre durant 1 heure à la température d'ébullition. Dans le cas de l'éther et de l'éther de pétrole, le produit ne fut traité que pendant 1 heure à l'extracteur Sohxlet. On détermina les changements de propriétés physiques visibles à l'œil nu, ainsi que la quantité de substance dissoute dans le cas des solvants volatils. On employa la galalithe en fragments cylindriques de 23 millimètres de longueur et 8,5 mm. de diamètre, pesant environ 1,7 gr., et les plaça dans 50 centimètres cubes de dissolvant. Le tableau précédent résume les résultats de ces expériences.

La galalithe montre donc une grande résistance vis-à-vis des liquides neutres. Les acides dilués l'attaquent légèrement et les alcalis encore plus. Comme la résistance à l'eau est la propriété la plus importante pour les applications courantes, on fit encore un essai dans ce sens pour établir l'influence d'un contact très prolongé. Un bâton de 10 centimètres de long et 8,5 mm. de diamètre fut abandonné sous l'eau pendant 10 mois. Au bout de ce temps il était devenu mou, facile à plier et à casser ; la surface autrefois très brillante était devenue mate. Sorti de l'eau et exposé à l'air pendant deux jours, il recouvrit sa dureté, son élasticité et son éclat. On s'assura expérimentalement que cette modification de propriétés était due à l'absorption d'eau. Une plaque de 70 millimètres de longueur, 38,5 mm. de largeur et 4,5 mm. d'épaisseur pesant 15,784 gr. fut placée dans l'eau. On détermina journellement son augmentation de poids et obtint le tableau suivant :

Plaque sèche	Poids de la plaque	Augmentation de poids	Plaque sèche	Poids de la plaque	Augmentation de poids
	grammes	grammes		grammes	grammes
1 jour dans l'eau. . . .	15,784	—	15 jours dans l'eau . . .	21,004	5,220
2 »	16,631	0,847	16 » . . .	21,084	5,300
3 »	17,158	1,374	17 » . . .	21,119	5,335
4 »	17,631	1,847	18 » . . .	21,115	—
5 »	18,051	2,267	19 » . . .	21,168	—
6 »	18,474	2,690	20 » . . .	21,266	—
7 »	18,940	3,156	21 » . . .	21,240	—
8 »	19,417	3,633	22 » . . .	21,252	—
9 »	19,812	4,028	23 » . . .	21,229	-
10 »	20,148	4,364	24 » . . .	21,238	—
11 »	20,398	4,614	25 » . . .	21,323	—
12 »	20,624	4,840	26 » . . .	21,383	—
13 »	20,793	5,009	27 » . . .	21,397	—
14 »	20,907	5,123	28 » . . .	21,378	5,594

La plaque resta inaltérée pendant les deux premiers jours, à part un léger ramollissement de la surface. Le troisième jour, elle était devenue molle et le dixième jour complètement souple. Une fois sortie de l'eau elle redevint peu à peu dure, en même temps que l'eau absorbée s'évaporait.

Son poids varia comme il suit :

Après une heure.	20,280
» 3 »	20,612
» 6 »	21,161
» 24 »	18,877
» 2 jours	17,746
» 4 jours	16,630

La galalithe possède toute une série de propriétés qui le rendent propre à remplacer la corne, l'ivoire, etc., et lui assurent même certains avantages sur les matières autrefois employées. Elle est dure et élastique, facile à travailler, sans odeur, absolument ininflammable. On peut aisément la teindre en nuances solides et elle résiste bien à l'action de l'eau et des liquides indifférents. Il serait à désirer que sa fabrication prenne de l'extension et favorise l'utilisation des laits pauvres en matières grasses.

Essais de précipitation avec des solutions colloïdales de sulfures métalliques.

Par MM. **A. Muller** et **P. Artmann**.

(*Oesterreichische Chemiker-Zeitung*, **1904**, p. 149.)

Quand on ajoute à la solution colloïdale d'un métal ou d'un sulfure métallique une faible proportion d'une solution acide ou saline, on sait que le corps colloïdal se précipite. On a désigné ce phénomène sous le nom de coagulation à cause de son analogie avec la précipitation des albuminoïdes par les solutions salines.

Or, Lottermoser et von Meyer (*Journ. f. prak. Ch.*, 2, LVI, 241) ont montré les premiers qu'une solution colloïdale d'argent, normalement précipitée par une quantité très faible d'acide, ne précipite plus une fois qu'on l'a additionnée d'une solution d'albumine. Zsigmondy (*Zeits. f. anal. Ch.*, XL, 697) a montré de même qu'une solution colloïdale d'or qui vire du rouge au bleu (couleur qui dénote le début de l'aggrégation des particules), lorsqu'on lui ajoute un peu d'eau salée, devient plus ou moins insen-

sible à l'action des électrolytes quand on l'additionne de colloïdes organiques. C'est ainsi qu'en présence d'un peu de gélatine, l'or colloïdal ne passe plus au bleu par addition de sel marin.

Le colloïde organique exerce donc une action en quelque sorte protectrice contre l'influence précipitante du colloïde. D'après les recherches de Zsigmondy cette action varie avec la nature du colloïde. La gélatine est très active, la gomme beaucoup moins, la dextrine presque pas. Il suffit d'un peu de gélatine pour empêcher le virage au bleu de la solution d'or ; il faut une beaucoup plus forte proportion des autres colloïdes pour arriver à ce résultat.

Zsigmondy a comparé numériquement l'influence des divers colloïdes sur la solution d'or. Il a nommé *indice d'or* le nombre de milligrammes de colloïde qu'il faut ajouter à 10 centimètres cubes d'une solution rouge bien préparée d'or colloïdal pour qu'elle ne vire pas au bleu par addition de 1 centimètre cube de solution de chlorure de sodium à 10 $^0/_0$.

Les sulfures métalliques colloïdaux se comportent comme les hydrosols métalliques au point de vue de leur précipitation par les électrolytes. Il a donc paru intéressant d'étudier si l'action protectrice des colloïdes organiques se manifestait aussi sur leurs solutions.

Un essai préliminaire montra qu'en ajoutant 2 centimètres cubes d'une solution à 0,02 $^0/_0$ de gomme à 5 centimètres cubes d'une solution de trisulfure d'arsenic colloïdal, celle-ci n'était plus précipitée par addition de solution de sel marin, alors qu'auparavant moins d'un centimètre cube de ce liquide provoquait la précipitation totale.

En présence de ce résultat on passa à des essais comparatifs sur d'autres colloïdes.

I. — Essais sur la solution de trisulfure d'arsenic

La solution fut préparée par la méthode de Schulze (1) en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse à 1 gramme par litre d'acide arsénieux.

Au bout de 14 jours la solution fut filtrée sur un filtre durci, puis diluée de façon à ne renfermer que 0,5 gr. As^2S^3 par litre.

Pour les essais de précipitation, on employait comme électrolyte une solution à 50 grammes NaCl pur par litre. Les solutions de colloïdes organiques dont on devait étudier l'influence protectrice étaient les suivantes :

Gomme	Solution à 0,02 $^0/_0$
Caséine solubilisée par un peu d'ammoniaque . . .	» 0,02 »
Alumine.	» 0,5 »
Gélatine dialysée au préalable pendant 8 jours . .	» 0,05 »
Colle de poisson » » » .	» 0,05 »
Sucre de canne	» 0.5 »
Dextrine	» 2 »

Les expériences étaient effectuées comme il suit :

On introduisait, dans une éprouvette, 5 centimètres cubes de solution d'arsenic et une quantité déterminée de solution protectrice, puis, avec une burette graduée, la solution de sel marin jusqu'à production d'un précipité nettement visible dans la masse du liquide.

L'addition de colloïde dilue la solution d'arsenic, il fallait donc étudier tout d'abord l'influence de la dilution sur la précipitation par le sel marin. Les chiffres représentant cette action sont consignés dans la deuxième colonne horizontale du tab. I. Dans les colonnes suivantes on peut suivre l'influence de quantités croissantes des colloïdes étudiés en soustrayant du chiffre indiqué le chiffre relatif à l'eau seule. La lettre T indique qu'il ne se produit pas de précipitation, mais seulement un trouble. La lettre O signifie que le liquide reste clair même pour des additions très considérables de solution salée. 5 centimètres cubes de la solution d'arsenic pure étaient précipités par addition de 0,55 cc. de solution salée.

TABLEAU I

	Centimètres cubes de solution salée nécessaires pour obtenir la précipitation							
Centimètres cubes de solution protectrice ajoutés	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,5	3
Eau	0,57	0,60	0,64	0,76	0,80	0,90	0,98	1,12
Caséine	1,0	1,34	1,9	T	O	—	—	—
Gomme	—	0,65	0,85	0,95	1,45	O	—	1,12
Sucre	—	—	—	0,77	—	0.90	—	—
Albumine.	0,35	0,36	T	O	—	—	—	—
Dextrine	0,22	1,0	1,4	1,8	2,0	T	O	—
Colle de poisson	—	1,6	—	2,5	O	—	—	—
Gélatine	—	0,15	0,20	T	O	—	—	—

Il résulte des expériences consignées dans ce tableau que l'action protectrice des divers colloïdes est très variable. L'action de la caséine et de la gomme est très intense : 0,3, 0,5 cc. de leurs solutions à 0,02 $^0/_0$ exercent déjà une protection efficace. La dextrine a beaucoup moins d'influence, sa solution à 2 $^0/_0$ agit bien moins qu'une solution de caséine à 0,02 $^0/_0$. Le sucre de canne est sans effet. La gélatine à petites doses fait l'effet d'un coagulant S ; la silice colloïdale présente le même phénomène avec la gélatine (2) en plus fortes proportions elle empêche la précipitation. L'albumine agit comme la gélatine.

(1) *Journ. f. prak. Ch.*, 2, XXV, 431. — (2) Graham, *Ann. d. Chem.*, CXXI, 1.

II. — Essais sur la solution de sulfure de cadmium

La solution de sulfure de cadmium a été préparée suivant les indications de Prost [1]. On dissout 1,8 gr. de sulfate de cadmium dans 1 litre d'eau et l'on fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation. Le précipité est lavé à l'eau par décantation, puis on le met en suspension dans de l'eau où l'on dirige de rechef un courant d'hydrogène sulfuré. On chasse ensuite l'hydrogène sulfuré par ébullition et on dilue jusqu'à teneur de 0,1 gr. de sulfure de cadmium par litre.

On a opéré comme plus haut mais avec 3 centimètres cubes de solution de cadmium. Par addition de 0,4 c. c. de chlorure de sodium la précipitation s'effectuait.

TABLEAU II

	Centimètres cubes de solution salée nécessaires pour obtenir la précipitation							
Centimètres cubes de solution protectrice ajoutée	0,3	0,5	0,7	1	1,3	1,5	2	2,5
Eau	0,5	0,55	0,65	0,7	0,72	0,75	0,95	1,05
Gomme	—	1,1	1,7	2,6	—	T	0	—
Caséine	—	1,2	2,5	3,1	3,5	0	—	—
Gélatine	0,1	0,1	2,15	0,5	—	2	T	0
Albumine	T	0,3	—	1,2	—	2,9	0	—
Colle de poisson	—	T	—	1,3	2,0	3,4	0	—
Dextrine	—	0,55	—	0,75	—	0,80	—	—

La gomme et la caséine ont l'action la plus efficace. A petites doses la gélatine, l'albumine et la colle de poisson agissent comme des coagulants, à doses plus élevées leur action est protectrice. La dextrine est à peu près sans action, c'est aussi le cas du sucre.

III. — Essais sur la solution de sulfure d'argent

On a préparé la solution colloïdale de sulfure d'argent par le procédé de Winssinger [2] en dirigeant de l'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse de nitrate d'argent. On dialyse le liquide obtenu pendant trois jours jusqu'à ce que la réaction ne soit plus acide. La solution obtenue renferme 0,5 gr. par litre de sulfure d'argent, elle est peu stable et se coagule spontanément au bout de quelques jours.

0,2 c. c. de solution salée provoquaient la coagulation.

TABLEAU III

	Centimètres cubes de solution salée nécessaires pour obtenir la précipitation							
Centimètres cubes de solution protectrice ajoutés	0,3	0,5	0,7	1	1,3	1,5	2	3
Eau	0,25	0,35	0,4	0,5	0,6	0,7	0,85	1,2
Gomme	0,45	2,5	3,6	0	—	—	—	—
Caséine	0,4	1,1	T	0	—	—	—	—
Gélatine	0,7	2,4	2,8	T	0	—	—	—
Albumine	—	1,0	1,3	1,6	1,8	2	2,7	T
Colle de poisson	—	2,3	3	T	0	—	—	—

C'est encore la gomme et la caséine qui sont le plus efficaces. La caséine environ deux fois plus que la gomme. On n'observe plus le même phénomène que précédemment pour l'albumine, la gélatine et la colle de poisson. L'action de la dextrine et celle du sucre sont nulles.

IV. — Comparaison des résultats

Pour comparer l'intensité de l'action des colloïdes organiques étudiés nous avons consigné dans le tab. IV les quantités minimales de colloïde empêchant totalement la précipitation des trois hydrosols sulfo-métalliques que nous avons examinés.

TABLEAU IV

Solution métallique			milligrammes de colloïde organique					
Substance	Teneur %	cm^3 employés	Caséine	Gomme	Gélatine	Colle de poisson	Albumine	Dextrine
Sulfure d'arsenic	0,05 %	5	0,16	0,32	0,4	0,55	2,5	50
Sulfure de cadmium	0,1 »	3	0,68	1,15	1,8	1,5	8	∞
Sulfure d'argent	0,05 »	1	0,06	0,13	0,13	0,18	0,6	∞

Ces résultats divergent de ceux obtenus par Zsigmondy pour les solutions colloïdales d'or ; la gélatine et la colle de poisson dont l'action est la plus intense, tandis que, pour les sulfures métalliques, la caséine et la gomme prennent la première place.

(1) *Bull. Acad.*, Bruxelles, 3, XIV, 312. — (2) *Bull. Soc. Ch.*, XLIX, 452.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 1er mai. — Nouvelles recherches sur la combinaison chimique. Note de M. Berthelot. Encore un fragment du Taenia solium ! Quand donc assisterons-nous à l'expulsion de la tête ?

— Sur la perméabilité des tubes de silice fondue par M. Berthelot.

Il y a longtemps que Schützenberger dans des expériences précises que tout le monde se rappelle, et M. Marcelin Berthelot plus que personne, puisqu'il avait grossièrement protesté contre ces expériences à leur apparition, avait constaté la perméabilité des tubes de verre. Quant à celle du quartz qui est beaucoup plus grande, elle avait été signalée par un grand nombre d'expérimentateurs avant M. M. Berthelot. Nous assistons une fois de plus à une de ces tentatives, dont M. Marcelin Berthelot est coutumier, d'accaparer le travail des autres.

— Action de l'iodure mercurique sur l'acide sulfurique et sur les sulfates de mercure. Note de M. Ditte.

Lorsqu'on chauffe de l'iodure mercurique avec de l'acide sulfurique monohydraté, cet iodure devient jaune à 126° ; vers 200° il commence à se sublimer, et il vient se condenser en paillettes jaunes sur les parois du ballon. La température s'élevant davantage, on voit apparaître un peu de vapeur d'iode qui se condensent au-dessus de l'iodure dans le col du ballon, et quand on laisse refroidir, on voit se déposer au bout de quelques jours, quelquefois après quelques heures, des houppes soyeuses d'aiguilles blanches adhérentes aux parois du vase. La production de l'iode est de nature à surprendre ; elle serait toute naturelle si la réaction pouvait donner lieu à de l'acide iodhydrique, que l'acide sulfurique décomposerait aussitôt ; mais, dans ces conditions, ce gaz ne peut se produire, la réaction

$$HgI^2 \text{ sol} + SO^4H^2 = SO^3HgO + 2\,HI - 62,1$$

étant fortement endothermique, et elle le serait encore en considérant HgI^2 à l'état de vapeur. On ne peut pas non plus attribuer la formation de l'iode à une dissociation de HgI^2 sous l'influence de la chaleur ; cette dissociation ne commence pas avant 300°. L'action de l'oxygène pourrait expliquer la formation d'iode ; mais cette dernière se produit en tubes entièrement pleins d'acide sulfurique : du reste, l'action de l'oxygène ne saurait pas expliquer le dégagement d'acide sulfureux, qui tient à ce que l'acide sulfurique monohydraté éprouve sous l'action de la chaleur une dissociation partielle. Or, une trace d'anhydride sulfurique suffit pour donner lieu à une action exothermique avec formation d'iode et d'acide sulfureux.

$$HgI^2 \text{ jaune} + 2\,SO^3 \text{ gaz} = HgOSO^3 + SO^2 \text{ gaz} + I + 14,6 \text{ calories}$$

Ainsi donc l'action de l'iodure mercurique sur l'acide sulfurique, action qui a lieu, non pas à froid, mais au delà de 200°C., peut être attribuée dans une certaine limite, à l'oxygène de l'air, quand on opère au contact de l'atmosphère, mais surtout à la présence de petites quantités d'anhydride sulfurique provenant de la dissociation de l'acide monohydraté et qui le régénère à mesure qu'il disparaît. Il ne se forme pas de combinaison renfermant uniquement les éléments de l'iodure mercurique et ceux de l'acide sulfurique, mais un composé de sulfate et d'iodure mercurique. Ce corps après cristallisation dans l'acide sulfurique, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, transparentes, ordinairement groupées en houppes.

Les combinaisons de sulfate et d'iodure mercuriques peuvent, du reste, s'obtenir directement par l'action des deux sels l'un sur l'autre.

— Sur le tremblement de terre du 29 avril. Note de M. Mascart.

— M. Berthelot fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : « Traité pratique de calorimétrique chimique » (2e édition). Ça vaut le « Four électrique » de Moissan. — Heureusement que Julius Thomsen vient de publier à Copenhague (1905), sous le nom de « Thermokemiske Resultater » un Traité théorique et pratique de Thermochimie qui, n'ayant que 472 pages, sera certainement traduit en français et que tout chimiste voudra alors avoir dans sa bibliothèque. — Avis aux éditeurs.

— M. Zeiller dépose sur le bureau une brochure qu'il a publiée en collaboration avec M. P. Fliche : « Sur une florule portlandienne des environs de Boulogne-sur-Mer. » Commissions des prix pour 1905.

Physiologie : *Prix Montyon (Physiologie expérimentale) Philipeaux, Lallemant, Pourat.* — MM. d'Arsonval, Chauveau, Bouchard, Laveran, Roux, Giard, Dastre.

Médaille Arago, Médaille Lavoisier, Médaille Berthelot : Prix Trémont, Gegner, Lannelongue. — MM. Troost, Poincaré, Darboux, Berthelot, Maurice Lévy, Bornet.

Prix Binoux (Histoire des Sciences). — MM. Berthelot, Darboux, Bouquet de la Grye, Grandidier, Guyon, Poincaré, de Lapparent.

Prix Wilde. — MM. Berthelot, Maurice Lévy, Mascart, Lœwy, Darboux, de Lapparent, Troost.

Prix Saintour. — MM. Berthelot, Poincaré, Darboux, Troost, Gaudry, Mascart, Moissan.

Prix Montyon (Statistique). — MM. de Freycinet, Brouardel, Picard (Alfred), Haton de la Goupillière, Laussedat, Carnot, Rouché.

Prix Petit d'Ormoy (Sciences mathématiques pures ou appliquées). — MM. Poincaré, Appell, Jordan, Darboux, Picard (Emile), Painlevé, Humbert.

— M. le Secrétaire perpétuel signale à l'attention de l'Académie une brochure de M. J. Villette intitulée : « Les tremblements de terre dans les Ardennes et les régions voisines ».

— Sur la triboluminescence de l'acide arsénieux. Note de M. Guinchant.

La luminescence de l'acide arsénieux est due à la rupture et à la transformation des cristaux après leur formation. Elle se produit avec toutes les variétés, à la condition de les dissoudre d'abord en tota-

lité, avant que l'acide se sépare sous forme de cristaux par l'effet du refroidissement; c'est leur transformation dans la modification cubique qui produit le phénomène.

— Sur l'impossibilité physique de mettre en évidence le mouvement de translation de la terre. Note de M. P. Langevin.

— Sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés. Note de M. E. Mathias.

— Chaleur dans le déplacement d'équilibre d'un système capillaire. Note de M. Ponsot.

— Sur la différence de température des corps en contact. Note de M. Rogovski.

— Préparation des chlorures anhydres des métaux rares. Note de M. Camille Matignon.

On chauffe, dans un courant de chlore et de gaz chlorhydrique chargé de vapeur de chlorure de soufre, la matière solide obtenue par évaporation de la solution chlorhydrique des oxydes. Cette évaporation, effectuée au bain de sable vers 130°-140° fournit une substance qui ne contient pas d'oxychlorure et dont la composition se rapproche des chlorures monohydratés. Le départ de la dernière molécule d'eau dans ces conditions est très rapide, et la substance ne contient finalement aucune trace d'oxychlorure.

— Sur l'amidure de cœsium. Note de M. E. Rengade.

Le cœsium-ammonium se décompose spontanément, mais très lentement, en amidure et hydrogène. La formation d'amidure est beaucoup plus rapide en faisant agir l'ammoniac gazeux sur le métal à 120°. L'amidure ferme est décomposable par l'eau en ammoniaque liquide et cette solution absorbe rapidement l'oxygène à froid pour donner de l'hydrate, et de l'azotite de cœsium avec un peu d'azotate.

— Sur un nouveau réactif du potassium. Note de M. Eugène Pinerua Alvarez.

Le nouveau réactif est une solution à 5 $^0/_0$ (saturée) d'amidonaphtolsulfonate de sodium 1 : 2 : 6 (iconogène). La dissolution doit se faire au moment de son emploi en utilisant de l'eau distillée bouillie et froide. Les sels de nickel et de cobalt précipitent par ce réactif, les sels de cuivre forment un précipité soluble dans un excès de réactif, celui de bismuth ne l'est pas.

— Sur les conditions de développement du mycélium de la morille. Note de M. G. Fron.

— L'azotate de calcium (ou nitrate de chaux) en agriculture. Note de M. E. S. Bellenoux.

— Variation de la pression osmotique dans le muscle par la contraction. Note de M. Stéphane Leduc.

— Variations subies par le glucose, le glycogène, la graisse et les albumines solubles au cours des métamorphoses du ver à soie. Note de MM. C. Vaney et F. Maignon.

— Sur une combinaison fluorée de la méthémoglobine. Note de MM. J. Ville et E. Derrien.

Le fluorure de sodium imprime au spectre de la méthémoglobine une modification qui consiste en ce que celui-ci disparaît pour faire place en α une bande d'absorption très foncée, et bien délimitée située à droite de la bande dans le rouge, de la méthémoglobine on constate, en outre, à l'union du vert et du bleu, l'existence d'une deuxième bande plus large que la précédente, mais moins foncée, cette modification se produit également par l'action d'une solution très diluée d'acide fluorhydrique. La combinaison fluorée de méthémoglobine a été obtenue à l'état cristallisé.

Le spectre de la méthémoglobine fluorée est caractérisée par deux bandes d'absorption : l'une très nette et très foncée, située dans le rouge orangé, entre C et D dont le centre est $\lambda = 612$, la seconde plus large et moins foncée placée entre C et F à l'union du vert et du bleu. Cette bande rappelle la quatrième bande de la méthémoglobine acide, mais elle empiète plus sur le bleu que cette dernière et son centre est à $\lambda = 494$.

— La philocatalase et l'anticatalase dans les tissus animaux. Note de M. F. Battelli et M[lle] L. Stern.

— Sur l'action de l'acide formique dans les maladies à tremblements. Note de M. E. Clément.

— Les régions volcaniques traversées par la mission saharienne. Note de MM. F. Foureau et Louis Gentil.

— M. Paulin signale de Grenoble une très forte secousse de tremblement de terre qui s'est fait sentir à Grenoble le 29 avril à 1,59 m. 15 s. du matin.

Séance du 8 mai. — Exaltation du pouvoir rotatoire de molécules aliphatiques en passant à l'état de composés cycliques. Note de MM. A. Haller et M. Desfontaines.

Il résulte des résultats fournis par l'expérience qu'il existe une différence considérable entre les pouvoirs rotatoires spécifiques des éthers méthyladipiques et ceux des éthers cycliques, c'est-à-dire des éthers δ-méthyl-β-cyclopentanone carboniques correspondants. La rotation de ces derniers est environ trente fois plus forte que celle des premiers.

En outre, ces résultats démontrent : 1° qu'au fur et à mesure que le poids moléculaire de ces éthers augmente, leur pouvoir rotatoire spécifique diminue, ce qui est conforme à ce que l'on sait pour diverses séries d'éthers homologues ; 2° que l'introduction en α de nouveaux radicaux dans les molécules cycliques a également pour effet de diminuer la rotation des éthers méthylcyclopentanonecarboniques ; 3° que les acides α-alcoyl-δ-méthyl-β-cyclopentanonecarboniques voient leur pouvoir rotatoire diminué dans des proportions notables ; 4° enfin que les composés allylés, comparés aux dérivés α-propylés possèdent toujours un pouvoir rotatoire plus élevé de quelques degrés.

— Sur une nouvelle synthèse de l'acide oxalique. Note de M. Moissan.

Dans cette note, l'inventeur d'un diamant artificiel biréfringent et à 16 $^0/_0$ de cendres a daigné rappeler que Drechsel avait fait la synthèse de l'acide oxalique à partir de l'acide carbonique et du sodium. C'est heureux qu'il n'ait pas oublié ici de mentionner ce travail, car nous le lui aurions rappelé ainsi que nous avons eu déjà l'occasion de le faire à propos de sa synthèse de l'acide formique. A ce moment là le *Moniteur scientifique* a cité le travail de Kolb et Schmitt qui avaient réalisé la synthèse de ce même acide à partir de gaz carbonique *humide* et du sodium, ce qui a nécessité une rectification de M. Moissan qui s'est vu obligé de constater qu'il n'avait pu obtenir de l'acide formique avec de l'acide carbonique *absolument* sec comme il l'avait prétendu. En outre, nous avions aussi mentionné la synthèse de l'acide oxalique par Drechsel.

— Pseudo-hematozoaires endoglobulaires. Note de M. A. Laveran.

— De l'hystérésis magnétique produite par un champ oscillant superposé à un champ constant. Note de M. P. Duhem.

— Travaux géodésiques et magnétiques aux environs de Tananarive. Note du R. P. Colin.

— M. E. von Leyden, Correspondant de l'Académie, présente une brochure intitulée : « Ueber die parasitäre Theorie in die Aetiologie der Krebse. »

— Oscillations des véhicules de chemin de fer à l'entrée en courbe et à la sortie. Note de M. Georges Marié.

— M. Ph. Bunau-Varilla présente un mémoire : « Sur la solution du problème de Panama. Commissions des prix.

Commission chargée de juger le concours du prix Petit d'Ormoy (Sciences naturelles) pour l'année 1905. — MM. Bornet, Gaudry, Giard, Perrier, Van Tieghem, Guignard, Delage.

Commission chargée de présenter une question de Grand-Prix des Sciences mathématiques (Prix du Budget) pour l'année 1908. — MM. Poincaré, Darboux, Maurice Lévy, Emile Picard, Jordan, Appell, Humbert.

Commission chargée de présenter deux questions de Grand-Prix des Sciences physiques (Prix du Budget) l'une pour l'année 1907, *l'autre pour l'année* 1909. — MM. Gaudry-Schlœsing, Van Tieghem, Troost, Moissan, Perrier, Mascart.

Commission chargée de présenter une question de Prix Vaillant pour l'année 1909. — MM. Berthelot, Darboux, Poincaré, Gaudry, Troost, Mascart, Moissan.

Commission chargée de présenter une question de prix Alhumbert pour l'année 1910. — MM. Berthelot, Darboux, Bouquet de la Grye, Maurice Lévy, Gaudry, Poincaré, Troost.

— M. le Maire de la ville de Lamarche prie M. le Président de l'Académie de lui faire l'honneur d'accepter de faire partie du Comité de patronage pour l'érection d'un monument au colonel Renard.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : *Icones Fungonum ad usum Sylloges Saccardianæ adcommodatæ, auctore.* A. N. Berlese, vol. III, fascicules V (postumus).

— Observations de la comète Giacobini (1905 *a*) faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux. Note de M. Ernest Esclanguon.

— Sur les surfaces de Voss de la géométrie non-euclidienne. Note de M. Alphonse Demoulin.

Sur l'équation indéterminée $x^a + y^a + b_3{}^a$. Note de Edmond Maillet.

— Sur quelques points de la théorie des nombres et la théorie des fonctions. Note de M. Georges Rémoundos.

— Sur un spectre nouveau observé dans la gadoline. Note de M. G. Urbain.

De la gadoline a été isolée par la méthode indiquée par l'auteur ; vingt fractions consécutives de fractionnement ont accusé le même poids atomique (157,2 Gd).

L'étude des caractères spectraux de cet élément ont donné les résultats suivants. Le gadolinium dont les sels sont incolores ne présente pas d'absorption dans la partie visible du spectre. En explorant l'ultra-violet avec un spectographe dont les doubles organes optiques sont en quartz, on a pu observer avec la solution neutre du chlorure dans l'ultra-violet extrême le spectre suivant (A).

	l	
β.	De 311,6 à 310,5. . .	Triplet dont les composants sont indistincts. Le premier est fort son intensité est constante de 311 à 310,6. Les deux autres sont moins forts et très diffus.
α	De 306 à 305,7.	Forte
	De 305,6 à 305,5	Très forte
	De 305,4 à 305.	Très forte

Ce spectre peut être observé seulement dans les terres qui présentent le spectre de ligne du gadolinium. Il se maintient identique à lui-même dans toutes les fractions de gadolinium de poids atomique constant. Il s'affaiblit graduellement dans les têtes europifères et dans les queues terbifères.

Les premières observations ont été faites avec la gadoline extraite de la monazite. Elles ont été répétées avec la gadoline extraite de la pechblende et du xénotime.

Il semble donc que ce spectre doive être attribué au gadolinium. Cependant comme le gadolinium sur lequel on expérimente présente le spectre de phosphorescence cathodique ultra violet que Sir W. Crookes attribue à un élément annoncé par lui en 1898, le victorium, on pourrait admettre de même que le spectre d'absorption (A) est un caractère du victorium. Toutefois, il est à remarquer qu'il n'est nullement démontré que le victorium et le gadolinium soient distincts.

— Sur la triboluminescence du sulfate de potassium. Note de M. D. Gernez.

Rose a montré que des poids moléculaires égaux de sulfate de potassium et de sulfate de sodium, fondus puis dissous à chaud, donnaient lieu à la production d'une luminescence lorsque la solution arrivée à une température convenable était agitée. Ce phénomène d'émission de lumière ne se produit qu'au moment de la rupture des cristaux déjà formés, rupture que l'on peut provoquer par l'agitation du vase qui détermine le choc des cristaux les uns contre les autres ou contre les parois des vases.

On produit le même phénomène en remplaçant les sulfates de potassium et de sodium par les séléniates et les chromates, ainsi qu'en associant au sulfate de potassium le carbonate ou le chlorure de sodium. En substituant au sulfate de sodium le sulfate ou le molybdate de lithium, l'azotate ou l'arséniate de sodium, les fluorures de potassium et de sodium, bromure ou iodure de sodium, on obtient des phénomènes aussi brillants.

— Volume spécifique d'un fluide dans les espaces capillaires. Note de M. Ponsot.

— Sur la résistance des fils métalliques pour les courants électriques de haute fréquence. Note de MM. André Broca et Turchini.

— Nouveau mode de calcul des poids moléculaires exacts des gaz liquéfiables à partir de leurs densités ; poids atomiques des éléments constituants : hydrogène, azote, argon, chlore, soufre, carbone. Note de M. Ph. A. Guye.

Les constantes a et b de l'équation de van der Waals rapportées au volume-unité doivent satisfaire théoriquement à la relation :

$$(1) \qquad \frac{M}{L}(1+a)(1-b) = 22{,}412 \text{ l.}$$

Où M est le poids moléculaire (base $O^2 = 32$) et L le poids du litre normal de gaz (0°C. ; 1 atmosphère $\tau = 45°$, $h = 0$). De fait ces constantes a et b déterminées au moyen des données critiques T_c et p_c ne satisfont approximativement à cette relation que dans les cas des gaz permanents à 0°C. (O^2, Az^2, H^2, CO). Avec les gaz liquéfiables les écarts sont assez considérables.

Ce désaccord est attribuable aux variations des paramètres a et b entre le point critique et l'état normal (0° C. et 1 atmosphère normale), variations dont l'équation de van der Waals fait abstraction.

Pour les gaz liquéfiables les valeurs a_0 et b_0 vérifiant la relation (1) peuvent être calculés à partir des éléments a et b (déduits de T_c et p_c) au moyen des formules suivantes.

$$(2) \qquad a_0 - a\left(\frac{T_c}{P}\right)^{\frac{3}{2}}, \qquad b_0 = b\left(1 + \frac{T_c - T}{T_c}\right)\left(1 - \beta\,\frac{p_c}{p}\right), \qquad \beta = 0{,}003229$$

En substituant à la formule (1) la formule suivante :

$$(3) \qquad \frac{M}{L} = (1+a_0)(1-b_0) = 22{,}412 \qquad \text{ou bien} \qquad M = \frac{28412\,L}{(1+a_0)(1-b_0)}$$

On peut calculer au moyen des densités normales L des gaz liquéfiables, leurs poids moléculaires exacts M et, par suite, les poids atomiques des éléments qui les constituent. On trouve les poids atomiques

Hydrogène	Carbone	Azote	Chlore	Soufre	Argon
De H^2 : 1,0077	De CO : 12,001 CO^2 : 12,003 C^2H^2 : 12,002	De Az^2 : 14,007 Az^2O : 14,006	De HCl : 35,476	De SO^2 : 32,065	Ar : 39,886

Quant à l'azote, les valeurs du poids atomique sont comprises entre 13,995 et 14,010, la valeur la plus probable étant 14,006.

— Action du potassammonium sur le bromure de baryum. Note de M. Joannis.

Le bromure de baryum pur et complètement desséché traité par du gaz ammoniac sec donne un sel double de formule $BaBr^2\ 4AzH^3$. Le bromure de potassium dissous dans le gaz ammoniac liquéfié donne une combinaison de formule $KBr\ 4AzH^3$ qui cristallise et fond vers 45° C.

Si l'on traite un mélange de bromure de baryum avec du potassium par du gaz ammoniac sec, il se produit la réaction suivante :

$$BaBr^2 + 2\,AzH^3K = 2\,KBr + Ba(AzH^2)^2 + H^2$$

— Sur les colloïdes chloro-ferriques. Note de M. G. Malfitano.

Les molécules de $Fe^2O^6H^6$ qui se forment par hydrolyse du chlorure ferrique n'étant pas capables par elles-mêmes de rester dispersées dans la masse du liquide devraient s'en séparer, mais elles sont retenues dans la sphère d'attraction des ions Fe ou H. Il se forme ainsi des groupements en proportions variables, qui ne peuvent être considérées ni comme des molécules, ni comme des polymères, et que l'on pourrait, par exemple, écrire : $Fe^2\,(n\,Fe^2O^6H^6)\,Cl^6H\ (n\,Fe^2O^6H^6)Cl$.

Aux variations de n, doivent correspondre des variations physiques des micelles ; les différences dans la nature de l'électrolyte doivent amener des différences plus profondes de leurs caractères.

— Réduction électrolytique des acides nitrocinnamiques. Note de M. C. Marie.

Les acides méta et paranitrocinnamiques donnent par électrolyse en solution alcaline, les acides azoxy correspondants. La position du groupe nitro ou amino a une influence très nette sur la facilité d'hydrogénation de la chaine latérale. Les dérivés para donnent beaucoup plus facilement que les dérivés méta les corps correspondants de la série hydrocinnamique.

— Action de l'oxyde de carbone sur l'oxyde d'argent. Son application pour déceler des traces de ce gaz dans l'atmosphère. Note de M. Henri Dejust.

En dissolvant l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque, on obtient une liqueur incolore où la réduction par l'oxyde de carbone se fait avec une grande facilité : la dissolution brunit, puis noircit dès qu'elle est traversée par les premières bulles d'oxyde de carbone. On obtient également la formation d'un dépôt d'argent métallique et d'une dissolution contenant entre autres de l'acide carbonique et de l'argent en suspension que l'on peut enlever par filtration. Pour la recherche de l'oxyde de carbone dans l'air on fait barboter l'air dans le réactif (solution ammoniacale contenant 10 grammes par litre d'oxyde d'argent).

— Sur le strontium ammonium. Note de M. Rœderer.

On prépare le strontium ammonium en dirigeant du gaz ammoniac sec sur du strontium pur refroidi à 60° ; sa composition est exprimée par la formule $Sr + 6AzH^3$.

— Osmose au travers des tubes en silice. Note de M. G. Belloc.

— Sur un nouveau composé osmieux et une réaction de l'osmium. Note de M. Pinerua Alvarez.

On obtient un nouvel iodacide osmieux de formule $I^2Os\ 2IH$ (?) et qui se dissout en donnant une so-

lution d'une belle couleur vert émeraude, en faisant réagir l'iodure de potassium, par exemple, sur le tétroxyde d'osmium (acide osmique commercial.)

Les quantités des corps réagissant ont été 2 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 1 °/₀ ; (1 centimètre cube d'acide chlorhydrique pur concentré à 22° Bᵉ, ou d'acide phosphorique sirupeux de densité 1,7 ; 0,5 c. c. d'une solution aqueuse de peroxyde d'osmium (acide osmique commercial) au centième, au millième, au dix millièmes. Cette réaction peut servir à déceler la présence d'osmium dans une solution, elle peut réciproquement permettre de reconnaître la présence d'un iodure en présence de chlorure et de bromure.

— Action des alcalis sur les solutions aqueuses d'acétol. Note de M. André Kling.

Les solutions aqueuses d'acétol pur et parfaitement exempt d'éthers acétoliques sont franchement acides vis-à-vis des différents indicateurs colorés. L'étude de la conductibilité de solutions alcalines de l'acétol montre que ce dernier se comporte comme un pseudo-acide.

— Sur la saccharification par le malt des amidons artificiels. Note de M. Eug. Roux.

Les amidons artificiels sont saccharifiables par le malt, comme la fécule. Ils donnent les mêmes produits de saccharification, c'est-à-dire du maltose et des dextrines, lesquels se forment en proportions relatives qui dépendent de la température à laquelle on a fait agir le malt, ainsi que cela se produit avec la fécule.

2° Dans des conditions identiques de saccharification, les amidons artificiels donnent plus de maltose que la fécule (environ 1/5 en plus), et les dextrines qu'ils fournissent sont presque complètement solubles dans l'alcool. Ces résultats établissent une nouvelle analogie entre les amidons artificiels et la fécule qui vient s'ajouter à celles qui sont déjà connues.

— Action des métaux ammoniums sur les dérivés halogénés du méthane. Note de M. E. Chablay.

Le chlorure de méthyle réagit sur le sodammonium en suivant l'équation

$$2\,AzH^3Na + 2\,CH^3Cl = 2\,NaCl + CH^4 + CH^3AzH^2 + AzH^3$$

Il se produit du méthane et de la méthylamine. Avec le chloroforme, la réaction est très complexe, il en est de même avec l'iodoforme et le tétrachlorure de carbone. Il y a production de méthane et d'autres carbures, d'hydrogène, de l'amidure de sodium et une quantité notable de cyanure.

— Sur l'emploi des métaux ammoniums en chimie organique : formation des amines primaires. Note de M. Paul Lebeau.

Cette note n'est qu'une reproduction de la précédente.

— Sur un nouveau mode de caractérisation de la pureté du lait basé sur la recherche de l'ammoniaque. Note de MM. A. Trillat et Sauton.

On met 10 centimètres cubes de lait dans un tube à essai, on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution de trichlorure d'iode à 10 °/₀. La défécation est instantanée, on filtre, on ajoute peu à peu dans le filtrat un lait de chaux pure (3 parties de chaux pour 100 d'eau) jusqu'à apparition d'un précipité non intense provenant de la formation d'iodure d'azote qui disparaît par un excès de réactif. Cette méthode permet de déceler l'ammoniaque à la dose de 1/100000.

— Sur les transformations polymorphiques par actions mécaniques. Note de M. Wallerant.

— Sur l'état de conservation des minéraux de la terre arable. Note de M. Cayeux.

— Nouvelles espèces d'endophytes d'orchidées. Note de M. Noël Bernard.

— Sur la culture de la morille. Note de M. Ch. Répin.

— Action élective du chloroforme sur le foie. Note de MM. Doyon et Billet.

— Sur la toxicité des alcaloïdes urinaires. Note de MM. Guillemard et Vranceano.

A l'état physiologique, la toxicité alcaloïdique entre pour 18 à 25 °/₀ dans la toxicité globale de l'urine. La créatinine est sans influence notable sur la toxicité alcaloïdique ; pour tuer 1 kilogramme de lapin il faut en moyenne 0,28 gr. d'alcaloïde sans créatinine et 1,10 gr. la créatinine comprise. La toxicité alcoloïdique ne varie pas toujours dans le même sens que la toxicité globale ; elle n'est pas proportionnelle à la quantité des alcaloïdes, elle dépend de la nature de ces substances.

— Dosage du sucre dans le sang au moment de l'accouchement chez la chèvre sans mamelles. Note de M. Porcher.

— Influence de la sexualité sur la nutrition du *Bombyx mori* aux dernières périodes de son évolution. Localisation du glycogène, des graisses et des albumines solubles au cours de la nymphose. Note de MM. C. Vaney et F. Maignon.

— M. Marcel P. S. Guédras adresse une note sur la nitro-caséine.

Séance du 15 mai. — M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Potier. M. Potier, membre de la section de physique, est décédé le mardi 9 mai, était sorti de l'Ecole Polytechnique en 1859, et entrait à l'Ecole des Mines. En 1863 il fut attaché au sous-arrondissement minéralogique de Paris. puis en 1867 au service de la Carte géologique détaillée de la France. Ingénieur des Mines, M. Potier a fait de nombreux relevés sur le terrain, et la géologie lui est redevable de résultats d'un grand intérêt. Mais ses travaux de prédilection sont ceux de Physique mathématique et expérimentale. A partir de 1887 il fit, à l'Ecole des Mines, des conférences sur les applications industrielles de l'électricité, et, en 1893, on créa pour lui une chaire d'électricité industrielle. Répétiteur à Polytechnique en 1867, il y est devenu professeur en 1881. Il succéda, en 1891, à Edmond Becquerel comme membre de la section de Physique de l'Académie des Sciences.

— Perméabilité des vases de verre. Note de M. Berthelot.

Voir la séance du 1ᵉʳ mai. Avec le travail de Schützenberger qui ne peut plus protester, M. Marcelin Berthelot a du pain sur la planche. Est-ce que les membres du Prix Nobel ne pourraient pas consacrer diverses annuités de ce prix à fonder une sorte de Patentamt des œuvres scientifiques ? Cette organisation aurait non seulement pour but d'empêcher les morts d'être dépouillés, mais elle sauvegarderait en même temps les vivants qui n'osent réclamer. Enfin elle serait d'un grand secours pour les membres

eux-mêmes du prix Nobel qui redoutent avant tout de donner ce prix à des plagiaires. Tous les savants n'ont pas en effet le flair de celui qui, dès la première fois qu'il eut entendu Moissan pérorer devant lui, s'écria de façon à être entendu : « Moissan, c'est un fumiste doublé d'une nullité ». Le travail de Léon Frank sur « Un siliciure de carbone qui ressemble au diamant », que nous publions dans ce numéro, montre que le jugement du savant allemand était bien justifié.

— Propagation des sons musicaux dans un tuyau de 3 mètres de diamètre. Note de MM. J. VIOLLE et Th. VAUTIER.

— Sur les menthones et menthols obtenus par la réduction de la pulégone par l'action catalytique du nickel réduit. Note de MM. A. HALLER et C. MARTINE.

La pulégone et la menthone ont une structure analogue, mais la dernière de ces molécules est saturée et diffère de la première par deux atomes d'hydrogène en plus.

```
         CH³                         CH³
         |                           |
         CH                          CH
         |                           |
H²C —/‾‾‾\— CH²            H²C —/‾‾‾\— CH²
H²C —\___/— CO             H²C —\___/— CO
         |                           |
         C                           CH
         ||                          |
         C                           CH
        / \                         / \
     CH³   CH³                   CH³   CH³
```

En appliquant la méthode de M. M. Sabatier et Sanderens on arrive à fixer 2 et 4 atomes d'hydrogène sur la pulégone et à la transformer en divers menthones et menthols. Ces nouveaux dérivés sont les pulégomenthones et les pulégomenthols.

La pulégomenthone obtenue en hydrogénant à 150-200° la pulégone par l'hydrogène, en présence du nickel réduit, bout à 94-95° sous 16 millimètres de pression, elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée ; pour $l = 100$ millimètres, on a trouvé $\alpha_0 = 5°$ à $+ 8°$.

Pour obtenir les pulégomenthols on opère à 150-160° en prolongeant l'action du catalyseur. On obtient ainsi un menthol identique au menthol naturel ; un pulégomenthol α fondant à 84°-85°. En solution alcoolique à 4 °/₀ : $\alpha_0 = + 1°,12$ d'ou $\alpha_0 = + 30°$. En solution alcoolique à 20 °/₀ $\alpha_0 = + 4°,38$ d'ou $\alpha_0 = + 23°.10$. Après l'extraction des cristaux on obtient un produit huileux qui donne avec l'anhydride phtalique un phtalate acide fondant à 104°-105° qui correspond au pulégomenthol α ; un phtalate fondant à 140° qui correspond au menthol naturel ; un phtalate acide fondant à 137°-138° qui par saponification régénère au alcool bouillant à 212°-212°,5 (corr.). Il possède la composition du menthol, c'est un liquide sirupeux dont le pouvoir rotatoire pour une longueur de 100 millimètres et à 14° est $\alpha_0 = + 2°$ C.

La carvone fournit un mélange de dihydrocarvols bouillant à 216°-218° sous la pression normale.

La thuyone donne du thuyol bouillant à 209°-210° sous la pression normale.

Le citronnellol est converti en dihydrocitronnellol bouillant à 109°-111° sous 15 millimètres de pression.

Le terpinéol fusible à 35° donne de l'hexahydrocymène.

— Sur la constitution, la saccharification et la rétrogradation des empois de fécule. Note de M. L. MAQUENNE et Eug. ROUX.

L'amidon naturel est un mélange de deux substances essentiellement différentes. La plus abondante, en partie soluble à 100°, intégralement soluble dans l'eau surchauffée, sans pouvoir fournir d'empois est identique à la matière déjà connue sous le nom d'*amylocellulose* ; à l'état dissous elle bleuit par l'iode et se transforme entièrement en maltose sous l'action du malt à basse température, à l'état solide elle résiste sans altération, ni changement de couleur à ces deux réactifs.

La seconde est un corps mucilagineux l'*amylopectine* ; elle ne se colore pas par l'iode, même à l'état liquide, et se dissout dans l'extrait de malt sans donner de sucre réducteur. C'est à cause de sa présence dans l'amidon naturel que celui-ci se gélatinise sous l'action de l'eau bouillante ou des alcalis.

L'amidon artificiel ne diffère de l'amidon naturel que par l'absence d'amylopectine.

L'amylocellulose peut subsister indifféremment, entre certaines limites de température et en présence d'un excès d'eau, sous la forme solide et sous la forme liquide. On peut passer de l'une à l'autre en chauffant le produit solide avec de l'eau sous pression ou en refroidissant ses dissolutions concentrées : c'est ce dernier changement d'état qui constitue la rétrogradation.

L'amylopectine est capable de retarder la rétrogradation de l'amylocellulose, aussi bien dans le grain d'amidon naturel que dans les empois. Inversement, toute influence tendant à dissoudre l'amylopectine favorise la rétrogradation, c'est-à-dire la précipitation de l'amylocellulose.

L'action des diastases liquéfiantes sur l'empois d'amidon ne porte que sur l'un des composants l'amylopectine ; elle doit donc être nettement séparée de celle des diastases saccharifiantes qui s'exerce uniquement sur l'amylocellulose.

— Les carbonates basiques de magnésie de l'éruption de Santorin en 1886. Note de M. A. LACROIX.

— Expériences d'enlèvement d'un hélicoptère. Note de S. A. S. LE PRINCE DE MONACO.

M. LE PROFESSEUR GUSTAF RETZIUS fait hommage à l'académie du tome XII (Nouvelle série de ses *Biologische Untersuchungen.*

— M. Louis HENRI est nommé Membre correspondant pour la section de Chimie en remplacement de M. WILLIAMSON.

MM. Emile PICARD et MOISSAN sont chargés de la vérification des comptes de l'année précédente.

— M. LE MINISTRE DU COMMERCE, DE L'INDUSTRIE, DES POSTES ET TÉLÉGRAPHES prie l'Académie de dresser des listes de candidats pour deux chaires du Conservatoire des Arts et Métiers.

1° Chaire des matières colorantes, blanchiment, teinture, impression et apprêt.

2° Chaire de chaux, ciments, céramique et verrerie.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° « Le opere di Galileo edizione nazionale sotto Egli auspicii di sua maestra il re d'Italia » (Volume XV).

2° « Eléments de Physiologie » (2e édition), par M. F. LAULANIÉ.

3° Les récents progrès de la Chimie. Conférences faites au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne.

— Lunette méridienne photographique pour déterminer les ascensions droites. Note de MM. Jean MASCART et W. EHERT.

— Sur les forces donnant lieu à des trajectoires coniques. Note de M. CYPARISSES STÉPHANOS.

— Sur la rigidité électrostatique des gaz aux pressions élevées. Note de M. Ch. Eug. GUYE et H. GUYE.

Jusqu'aux environs de 10 atmosphères, le potentiel explosif croît linéairement avec la pression ; ce résultat confirme donc avec les expériences de Wolf effectuées dans ces limites. Pour des pressions plus élevées, le rapport du potentiel explosif à la pression va en diminuant ; les courbes représentatives du potentiel explosif en fonction de la pression ont dans leur ensemble une allure parabolique.

Dans toutes les expériences sur l'azote, la courbe du potentiel explosif a montré un maximum dans le voisinage du maximum de compressibilité de ce gaz (pv = minimum). Les expériences sur l'air ont montré également un léger relèvement de la courbe pour $p = 65$ millimètres de mercure. Avec l'hydrogène et l'oxygène, pour lesquels le minimum de pv se trouve en dehors de la limite des expériences effectuées on n'a rien constaté de semblable.

Les quelques expériences effectuées sur la rigidité électrostatique du gaz carbonique au voisinage du point critique semblent indiquer une diminution du potentiel explosif en ce point : toutefois la décomposition partielle du gaz qui doit résulter du passage de l'étincelle rend alors le phénomène plus complexe qu'avec les gaz précédents et l'interprétation devient délicate. Des expériences effectuées en présence d'un sel de radium ou en faisant agir les rayons X, n'ont pas donné de résultats sensiblement différents.

— Sur les effets respectifs des courants de Foucault et de l'hystérésis du fer sur les étincelles oscillantes. Note de M. G. A. HEMSALECH.

— Etude de la puissance radiographique d'un tube à rayons X. Note de M. TURCHINI.

— Sur la conductibilité des gaz issus d'une flamme. Note de M. Eugène BLOCH.

— Sur l'ionisation et le coefficient d'aimantation des solutions aqueuses. Note de M. Georges MESLIN.

— Propriétés de la pyrrhotine dans le plan magnétique. Note de M. Pierre WEISS.

— Sur l'identité de cause du silhouettage blanc et du silhouettage noir. Note de M. A. GUÉBHARD.

— Triboluminescence des composés métalliques. Note de M. GERNEZ.

La triboluminescence n'est pas une propriété spéciale surtout aux composés organiques. Sur une centaine de corps examinés, 74 étaient purement minéraux, les 26 autres sont des sels à acides organiques.

— Propriétés de quelques chlorures anhydres des métaux rares. Note de M. Camille MATIGNON.

Dans cette note l'auteur a étudié les propriétés physiques des chlorures de lanthane, praséodyme, néodyme et samarium. Les voici résumées :

	La	Pr	Nd	Sm
Masse atomique	138,6	140,5	143,6	150
Densité	3,947	4,017	4,195	4,465
Point de fusion	907°	818°	785°	686°
Chaleur de dissolution	31,3 cal.	33,5	35,4	37,4
Chaleur de formation à partir de l'oxyde et du gaz chlorhydrique	80,3 cal.	73,9 cal.	71,6 cal.	64,2 cal.

— Sur une réaction du rhodium. Note de M. Piñerua ALVAREZ.

A une solution aqueuse diluée d'un sel soluble quelconque de rhodium tel que, par exemple le chlororhodate sodique : ($RhCl^3 . 3NaCl$) = $RhCl^6Na^3$, on ajoute un excès de soude pour obtenir une dissolution alcaline de sesquihydrate de rhodium ($Rh(OH)^3H^2O$) et ensuite on fait agir sur ce liquide le mélange gazeux produit par la réaction à froid de l'acide chlorhydrique concentré sur le chlorate de potassium. Il se produit d'abord une coloration jaune rougeâtre qui passe au rouge, puis il se forme un précipité vert qui se dissout finalement en donnant un liquide d'une belle couleur bleue. C'est le perrhodate de sodium (RhO^4Na^2) de Claus.

— Action des métaux ammoniums sur les alcools ; méthode pour la préparation des alcoolates. Note de M. E. CHABLAY.

Pour obtenir les alcoolates alcalins, on dissout séparément le métal alcalin et l'alcool dans l'ammoniac liquide, puis on mélange les deux solutions. Avec les alcools primaires la réaction est instantanée, avec les alcools secondaires et tertiaires elle est plus lente.

— Propionylcarbinol et dérivés. Note de M. André Kling.

Le propionylcarbinol prend en solution aqueuse la forme d'un acide représenté par :

$$C^2H^5C\begin{smallmatrix}OH\\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix}CH^2$$

Cet acide est moins énergique que celui formé par l'acétol, puisqu'il ne se combine pas avec l'alcool méthylique ; mais il paraît plus stable. Le propionylcarbinol anhydre paraît être un mélange des deux formes tautomériques. Son indice de réfraction moléculaire expérimental est, en effet, de 21998.

— Contribution à l'étude des dérivés du benzodihydrofurfurane. Note de MM. A. Guyot et J. Catel.

En traitant la monophtalide par le bromure de phénylmagnésium

$$C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}CH - C^6H^5\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O + C^6H^5.MgBr = C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}CH - C^6H^5\\ C(OMgBr)(C^6H^5)\end{smallmatrix}\rangle O = C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}CH - C^6H^5\\ COH - C^6H^5\end{smallmatrix}\rangle O$$

on obtient le diphényloxy αα' benzo dihydro α-α' furfurane. Ce corps perd facilement une molécule d'eau, soit par dessiccation, soit par l'action de l'acide acétique cristallisable ou d'une trace d'acide chlorhydrique. On obtient un corps cristallisé en magnifiques feuillets d'un jaune intense. Ce dernier

$$C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}CH - C^6H^5\\ CH - C^6H^5\end{smallmatrix}\rangle O$$

corps ne contient pas de noyau anthracénique en raison de sa transformation en diphényl αα' benzo-β-β' dihydro αα' furfurane (fusion 96°) dont la constitution n'est pas douteuse en o-dibenzoylbenzène par oxydation de ses solutions acétiques au moyen du bichromate de potasium.

$$C^6H^4\begin{smallmatrix}- CO - C^6H^5\\ - CO - C^6H^5\end{smallmatrix}$$

On est donc conduit à admettre sa formation par l'équation :

$$C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}C(C^6H^5)H\\ C(C^6H^5)OH\end{smallmatrix}\rangle O = H^2O + C^6 - H^4\langle\begin{smallmatrix}C - C^6H^5\\ C - C^6H^5\end{smallmatrix}\rangle O \quad \text{ou mieux} \quad C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}C - C^6H^5\\ C - C^6H^5\end{smallmatrix}\rangle O$$

Le dibenzoylbenzène qui est un λ-dicétone donne un dihydrazone (F = 165°) et un phtalazine (F = 192°.)

$$C^6H^4\begin{smallmatrix}- C(C^6H^5) = Az - AzH - C^6H^5\\ - C(C^6H^5) = Az - AzH - C^6H^5\end{smallmatrix} \quad \text{et} \quad C^6H^4\begin{smallmatrix}C(C^6H^5) = Az\\ C(C^6H^5) = Az\end{smallmatrix}$$

Traité par l'amalgame de sodium le dibenzoylbenzène ortho fixe 4 atmosphères d'hydrogène et donne l'o-dibenzhydrylbenzène (F = 128°).

$$C^6H^4\langle\begin{smallmatrix}CHOH - C^6H^5\\ CHOH - C^6H^5\end{smallmatrix}$$

Ce diol traité en solution acétique par l'acide chlorhydrique perd 1 molécule d'eau et fournit le diphényl α-α'-benzo β-β'-dihydro-furfurane

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHC^6H^5 \\ \\ CHC^6H^5 \end{matrix} \right\rangle O$$

— Sur la méthémoglobine. Note de MM. Piettre et A. Vila.

— Recherches sur le mode d'action de la philocatalase. Note de M. F. Battelli et de Mlle L. Stern.

— Recherches sur l'adhérence comparée des solutions de verdet neutres et des bouillies cupriques employées employées dans la lutte contre le mildiou. Note de MM. E. Chuard et F. Porchet.

— Sur une pourriture bactérienne des choux. Note de M G. Delacroix.

— Classification et nomenclature des terres arables d'après leur constitution mécanique. Note de M. H. Lagatu.

— Terminaison des nerfs moteurs dans les muscles striés de l'homme. Note de M. R. Odier.

— Sur le problème dit du *Travail statique* : essai de dissociation des énergies mises en jeu. Note de M. Ernest Solvay.

— Sur un halo extraordinaire. Note de M. Pernter.

— Sur les grandes nappes de recouvrement de la zone du Piémont. Note de MM. Maurice Lugeon et Emile Argand.

— M. Marcel P. S. Guédras adresse une note sur l'existence du pétrole dans le département du Var.

— M. Charles Bussy adresse un modèle de « Calendrier Perpétuel ».

Séance du 22 mai. — Nouvelles expériences de parthénogénèse chez l'Astérias. Note de M. Yves Delage.

— De l'hystérésis magnétique produite par un champ oscillant superposé à un champ constant. Comparaison entre la théorie et l'expérience. Note de M. P. Duhem.

— Sur la campagne de la « Princesse Alice ». Note de S. A. S. le prince de Monaco.

— M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie, au nom des Directeurs de la Société Hollandaise des Sciences, le tome X des Œuvres complètes de Christian Huyghens.

— M. Chauveau fait hommage à l'Académie de l'Exposé des Travaux de l'Association de l'Institut Marey en 1904.

S. A. S. le prince de Monaco fait hommage à l'Académie du fascicule XXIX des Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son Yacht par Albert Ier Prince Souverain de Monaco publié sous sa direction et avec le concours de M. Jules Richard.

Ce fascicule a pour titre : « Mémoires océanographiques » (première série), par J. Thoulet.

— Sur une condition de convergence des séries de Fourier. Note de M. Henri Lebesgue.

— Sur les courbes minima. Note de M. E. Vessiot.

— Sur la compressibilité de différents gaz au-dessous de 1 atmosphère et la détermination de leurs poids moléculaires. Note de MM. Adrien Jacquerod et Otto Scheuer.

Il résulte de cette note que les poids moléculaires calculés d'après la méthode des densités limites coïncident pratiquement avec les résultats des meilleures méthodes analytiques, dans le cas des gaz éloignés de leur point d'ébullition, à condition d'admettre pour le poids atomique de l'azote un nombre voisin de 14,01 qui résulte d'un ensemble de travaux récents. Pour les gaz facilement liquéfiables, les poids moléculaires calculés sont trop faibles, ce qui résulte probablement du fait que l'écart de compressibibité varie d'une façon appréciable avec la pression, ce qui ressort d'ailleurs nettement des déterminations qui ont été faites.

— Poids atomique de l'azote déduit du rapport des densités de l'azote et de l'oxygène. Note de M. Philipe A. Guye.

La méthode des densités-limites ainsi que celle des réductions des éléments critiques à 0°C. s'appuient l'une et l'autre sur une extrapolation. On peut en contrôler les résultats par une méthode basée sur l'interpolation. On démontre dans la théorie des états correspondants (Van der Waals) qu'entre les densités de deux gaz d_1 et d_2 déterminées dans des conditions correspondantes de température (T_1 et T_2) et de pression (p_1 et p_2) on a la relation

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{p_{c1}}{p_{c2}} \frac{T_{c2}}{T_{c1}}$$

M_1 et M_2 étant les poids moléculaires, Te_1, pe_1 et Te_2 et pe_2, les constantes critiques des deux corps. En raison des conditions de correspondance cette relation peut s'écrire :

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{p_1}{p_2} \frac{T_2}{C_1} \qquad \text{ou bien} \qquad \frac{d_1 T_1}{p_1} \frac{d_2 T_2}{p^2} = \frac{M_1}{M_2}$$

A un facteur constant près

$$\frac{d_1 T_1}{p_1} \qquad \text{et} \qquad \frac{d_2 T_2}{p_2}$$

représentant les densités gazeuses déterminées à T_1 p_1 et à T_2 p_2, puis ramenés à 0°C. et à 1 atmosphère par les formules des gaz parfaits (lois de Mariotte et de Gay-Lussac). Donc :

les densités du gaz, déterminées dans des conditions de température et de pression correspondantes ramenées à 0°C. et à 1 atmosphère par les formules des gaz parfaits, sont rigoureusement proportionnelles aux poids moléculaires de ces gaz.

La détermination de la densité de l'azote par le rapport des densités dans les différents cas donne les résultats suivants :

	Facteurs de correction	Poids atomiques de l'azote
1. Densités correspondantes O et Az cas général	1,00085	14,014
2. Densités correspondantes, volume moléculaire	1,00040	14,008
3. Densités à 1067° Jaquerod et Perrot	1,00041	14,008
4. Densités limites à 0°	1,00038	14,007
5. Réduction à 0° des éléments critiques	1,00044	14,008
6. Densités corr., température Avogadro	1,00061	14,011
Moyenne.	1,00052 × 14,002 = 14,009	

La valeur moyenne Az = 14,009 peut donc être regardée comme la valeur la plus probable du poids atomique de l'azote.

— Sur la fusibilité des mélanges que le sulfure d'antimoine forme avec le sulfure cuivreux et le sulfure mercurique. Note de M. H. Pélabon.

En désignant par P le poids du corps dissous dans 100 grammes de sulfure d'antimoine, par C l'abaissement du point de solidification on a :

	Sulfure cuivre		M = 158	
P.	3,05	4,74	7,12	11,15
C.	15°	23°	34°	52°
$\frac{C}{P}$	4,906	4,85	4,77	4,66

par suite on a pour l'abaissement à l'origine
d'où pour la constante cryoscopique (α = 5,04 + 158 = 797.

	Sulfure mercurique		M = 232	
P.	4,82	10,34	19,60	30,22
C.	15°	30°	50°	68°
$\frac{C}{P}$	3,11	2,9	2,55	2,25

on a alors $\left(\frac{P}{c}\right)_0$ = 3,4 d'où K = 3,4 × 233 = 788. Les deux valeurs de K sont voisines de 790° nombre trouvé par MM. Guinchant et Chrétien.

— Equilibre entre l'acétone et le chlorhydrate d'hydroxylamine. Note de M. Philipe Landrieu.

— Action des métaux ammoniums sur les alcools polyatomiques. Note de M. E. Chablay.

La préparation des alcoolates des alcools polyatomiques se fait très facilement au moyen des métaux ammoniums. La réaction a lieu à froid et les alcoolates ainsi obtenus sont exempts d'alcool. Il suffit de verser l'alcool polyatomique, par exemple, la mannite en excès dans le métal ammonium en solution dans le gaz ammoniac liquide, on peut opérer de même pour l'érythrite, la glycérine et le glycol.

— Sur les acides benzhydroxamique et dibenzhydroxamique. Note de M. R. Marquis.

En présence de certains corps, tels que le cyanure de potassium, le nitrite de sodium et l'éther acétylacétique capables de se combiner à l'hydroxylamine, 2 molécules d'acide benzhydroxamique perdent 1 molécule d'hydroxylamine pour former 1 molécule d'acide dibenzhydroxamique.

— Nouveau mode de préparation des éthers mésoxaliques. Leur condensation avec les éthers cyanacétiques. Note de M. Ch. Schmitt.

Les éthers mésoxaliques peuvent être obtenus avec un rendement de 65 % en faisant passer un courant de vapeurs nitreuses dans les éthers maloniques correspondants en présence d'acide acétique anhydre. Le mésoxalate d'éthyle ainsi obtenu ne donne pas de phénylhydrazone. Mais en le condensant avec les éthers cyanacétiques en présence de pipéridine, il donne :

1° Le tricarboxéthyl 1 : 1 : 2 cyan : 2 : de formule

$$\begin{matrix} C^2H^5CO^2 \\ C^2H^5CO^2 \end{matrix} \Big\rangle \underset{1}{C} = \underset{2}{C} \Big\langle \begin{matrix} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

qui fond à 25-26°.

2° Le tétracarboxéthyl 2 : 2 méthyl : 1 : 3 dicyano : 1 : 3 propane

$$\begin{matrix} C^2H^5 - CO^2 \\ C^2H^5 - CO^2 \end{matrix} \Big\rangle \underset{2}{C} \Big\langle \begin{matrix} CHAzCOOCH^3 \\ CHCAzCOOCH^3 \end{matrix}$$

obtenu au moyen du cyanacétate de méthyle. Ce corps fond à 103°

— Basicité de l'oxygène pyranique. Sels doubles halogénés de quelques métaux et de dinaphtopyryle. Note de MM. R. Fosse et Lesage.

Dans diverses combinaisons, le radical organique, non azoté, *dinaphtopyryle*

$$CH \Big\langle \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} \Big\rangle O$$

joue le même rôle qu'un atome de métal alcalin le potassium, par exemple. L'analogie entre ce métal

et le pyryle est frappante si l'on compare la formule du chloroplatinate de potassium à celui du chloroplatinate de dinaphtopyryle, premier type connu d'une nouvelle classe de sels doubles de l'oxygène. La même conclusion s'impose à la vue des formules de plusieurs sels dinaphtopyryl-métallique, tels sont le chloroplatinite, le chlorure double d'or et de dinaphtopyryle, les bromures doubles de mercure, de cuivre, de cadmium, de fer, de manganèse, de cobalt et de dinaphtopyryle.

— De quelques circonstances qui influent sur l'état physique de l'amidon. Note de MM. J. Wolf et A. Fernbach.

Des modifications minimes dans la nature et la réaction des substances qui accompagnent l'amidon influent sur son état de liquéfaction. Ainsi de la fécule extraite de la pomme de terre avec de l'eau distillée, et celle extraite du même échantillon par l'eau ordinaire présentent une grande différence dans la fluidité qu'ils présentent à froid, lorsqu'on chauffe à 120° pendant une demi heure les empois qu'on a obtenu. L'empois de la fécule obtenu avec l'eau distillée est plus fluide que celui obtenu avec l'eau ordinaire, il devient plus visqueux par addition de carbonate de chaux. On peut diminuer la viscosité en soumettant à froid la fécule pendant un temps très court (15 à 30 minutes) à l'action de l'acide chlorhydrique dilué au 1/000 et en lavant à fond à l'eau distillée.

— Recherche sur la lactase animale. Note de M. Ch. Porcher.

— Contribution à l'étude des teintures histologiques. Note de MM. G. Halphen et André Riche.

— Sur quelques minéraux du Djebel Ressas (Tunisie). Note de M. L. Jecker.

— Variation des caractères histologiques des feuilles dans les galles du *Juniperus Oxycedrus L.* du Midi de la France et de l'Algérie. Note de C. Houard.

— Sur la biologie du Melampyrum pratense. Note de M. L. Gautier.

— Sur les transformations des matières azotées chez les graines en voie de maturation. Note de M. G. André.

Les phénomènes de transformation des matières azotées sont, pendant la maturation de la graine, inverse de ceux qui se produisent pendant la germination.

— Observations sur les intersections tendineuses des muscles polygastriques. Note de M. J. Chaine.

— Le graphique respiratoire chez le nouveau-né. Note de MM. L. Vallois et C. Fleig.

— Sur la valeur alimentaire de différents pains. Note de M. Pierre Fauvel.

Il résulte des expériences que l'auteur a fait sur lui-même que le pain complet n'offre aucun avantage sur le pain bis. Il ne fournit pas sensiblement plus d'acide phosphorique assimilable et il abaisse le taux de l'urée au lieu de l'augmenter. Il a l'inconvénient d'apporter une quantité sensible de purines, il irrite l'intestin et entrave l'assimilation des autres éléments.

Séance du 29 mai. — Transmission précise de l'heure par le téléphone. Note de M. Guyou.

— Sur les acides cyanocamphacétique, cyanocampho α-propionique, cyanocampho α-isobutyrique et leurs principaux dérivés. Note de MM. A. Haller et A. Couréménos.

Il résulte de cette note que vis-à-vis des éthers-sels halogénés, le camphre cyanosodé se comporte comme une molécule énolique et donne naissance à des éthers complexes dans lesquels le groupement

$$C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} C - CAz \\ \| \\ CO \end{array} \right.$$

remplace l'élément halogéné des éthers sels employés : 1° que ces nouveaux composés se laissent saponifier par la potasse alcoolique pour fournir les acides correspondants susceptibles de donner des sels et des amides, tandis que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, ils se scindent en camphre cyané et probablement en éthers sels halogénés actifs ; 2° que le camphre cyanosodé, molécule active, en se combinant avec un éther halogéné asymétrique et inactif par compensation, fournit un nouveau moyen de produire des isomères actifs et de séparer les racémiques en leurs deux composants.

— Oscillations des locomotives sous l'action de diverses forces perturbatrices. Note de M Georges Marié.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants : 1° *The norvegian north polar expedition* 1893-1896. *Scientific results* edited by Fridjof Nansen (Vol. 6).

2° Le four électrique, son origine, ses transformations et ses applications. Forces naturelles. Electrométallurgie. Chimie par voie sèche, par Adolphe Minet (1er fascicule). Librairie Hermann, Paris. C'est le tirage à part de ce qui a paru dans le *Moniteur Scientifique*.

— Sur les fonctions continues algébriques de Laguerre. Note de M. R. de Montessus de Ballore.

— Sur les équations aux dérivés partielles du type elliptique. Note de M. S. Bernstein.

— Sur l'interpolation des fonctions continues par les polynomes. Note de M. Martin Krause.

— Fabrication électrolytique de fils métallique très fins. Note de M. Henri Abraham.

— Sur l'irradiation tangentielle. Note de M. A. Guebhard.

— Recherches du phosphore blanc libre dans le sulfure de phosphore. Note de M. Léo Vignon.

La présence du phosphore blanc dans le sulfure de phosphore industriel ne peut pas être caractérisé par la méthode de Mitscherlich, mais elle est facilement mise en évidence par l'action d'un courant d'hydrogène.

— Sur les réactions à vitesses discontinues du sulfate chromique vert. Note de M. Albert Colson.

Le sulfate vert de chrome $Cr^2(SO^4)^3\ 8H^2O$ renferme d'après sa synthèse deux radicaux, SO^4 dont la fixation sur le chrome diffère de celle du troisième SO^4. A cette constitution dissymétrique doit correspondre un dédoublement spécial. En effet, 1 molécule de chlorure de baryum fournit immédiatement un précipité ; mais l'addition brusque de 2 ou 3 molécules de chlorure de baryum produit une liqueur trouble impossible à filtrer, et le dégagement de chaleur n'augmente pas sensiblement. Donc une seule molécule de sulfate de baryum se forme immédiatement et les deux autres radicaux SO^4 sont dissimulés

dans ce sel. Toutefois l'oxyde de chrome conserve ses propriétés essentielles et est entièrement précipité par les réactifs. Il n'est donc pas explicable que la précipitation de l'acide sulfurique s'arrête à la première molécule, d'autant plus que la précipitation des autres radicaux SO^4 est exothermique ; la réaction doit donc être totale. L'apparence est due conséquemment à des changements brusques variés et considérables dans la vitesse de décomposition, mais non à l'annulation réelle de cette vitesse ainsi que l'expérience le démontre.

— Sur quelques propriétés physiques du propane. Note de M. Paul Lebeau.

Le propane bout à 44°,5 sa température critique est 97°,5 et la pression critique de 45 atmosphères Le propane est encore liquide à 195°.

Sur le méthylacétylcarbinol. Note de M. André Kling.

Le méthylacéthylcarbinol, déjà isolé par von Pechmann et Vladesco, peut s'obtenir par l'action de la bactérie du sorbose et du *mycoderma aceti* sur le butanediol 2, 3. C'est un liquide bouillant à 144-145° sa densité est d^{15}_{15} = 1,0108 et son indice de réfraction n_{15} = 1,4194. Ce corps existe comme le méthylacétol et le propionylcarbinol dans les solutions sous forme oxydique

$$CH^3\overset{\overset{OH}{|}}{C} - CH - CH^3 \quad (\text{C et CH reliés par } O)$$

tautomère de la forme cétonique $CH^3COCHOHCH^3$. Le méthylacétol anhydre semble être un mélange des deux formes tautomères. Le *penicillium glaucum* brûle l'énantiomorphe gauche d'abord, puis l'énantiomorphe droit.

— Sur l'oxyde de méthoéthénylbenzène (méthylstyrolène). Note de M. Tiffeneau.

L'oxyde de méthoéthénylbenzène peut s'obtenir par l'action de la potasse ou du sodium métallique sur la chlorhydrine du méthoéthylbenzène. Cet oxyde

$$2\ C^6H^5 - C(CH^3) - CH^2 \quad (\text{C et } CH^2 \text{ reliés par } O)$$

soumis à la distillation à la pression ordinaire se transforme en aldéhyde hydratopique. Cette migration montre que la production de phénylacétone dans certain cas a lieu, non pas par l'intermédiaire d'oxyde d'éthylène, mais par la formation de composés non saturés instables tels que

$$C^6H^5 - C(CH^3) - CH^2 \qquad \text{et} \qquad C^6H^5 - C(OH)\ CH^2 = CH$$

qui s'isomérisent en phénylacétone. La formation de phénylallylène par action de KOH sèche sur le méthyl ω-bromostyrolène semble analogue. Traite par le bromure de phénylmagnésium l'oxyde de méthoéthénylbenzène donne l'alcool secondaire $C^6H^5CH\ (CH^1)\ CHOH - C^6H^5$ bouillant vers 185-190° sous 20 millimètres.

— Synthèse dans la série anthracénique. Condensation des dérivés du benzodihydrofurfurane en dérivés anthracéniques substitués. Note de MM. A. Guyot et J. Catel.

Les dérivés du benzodihydrofurfurane se condensent très facilement sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en dérivés substitués. Le mécanisme de cette réaction peut s'expliquer par fixation d'une molécule d'eau, accompagnée de la rupture du noyau furfuranique et de la formation d'un produit intermédiaire d'hydratation qui se condense ensuite en dérivés anthracéniques.

Pour obtenir ces produits on fait réagir l'acide sur le produit sec ou en dissolution dans un solvant neutre. On prend 1 partie du dérivé furanique 5 à 10 parties de benzène et 3 parties d'acide sulfurique.

— Sur la méthylnataloémodine et la nataloémodine. Note de M. E. Léger.

L'aloès de Natal contient l'éther oxyde d'une trioxyméthylanthraquinone nouvelle, la nataléodide qui séchée à 130° fond à 214°,5 (corrigé).

— Sur l'acidité des alcools éthyliques du commerce et sur ses variations à la température ordinaire. Note de MM. René Duchemin et Jacques Dourlen.

L'alcool au contact de l'air est susceptible de s'oxyder à la température ordinaire jusqu'à l'apparition de l'acide acétique. L'acidité est sujette à des variations dans des limites de temps assez restreintes.

— Conductibilité des solutions colloïdales. Note de M. L. Duclaux.

— Sur la présence de nouméite à l'état détritique dans l'Eocène-néo-calédonien. Note de M. Deprat.

— Caféiers sauvages de la Guinée française. Note de M. A. Chevalier.

— Sur l'*oïdium lactis* et la maturation de la crême et des fromages. Note de M. Arthaud-Berthet.

— Sur les *thearophora radicicola* champignon des racines de la vigne. Note de MM. Mangin et P. Viala.

— Action pathogène stearophora radicicola sur les animaux. Note de MM. Charrin et Le Play.

— Phénomènes de sexualité dans le développement des Actinomyxidies. Note de MM. M. Caullery et F. Mesnil.

— Les phénomènes histogéniques de la reproduction asexuelle chez les Salmacines et les Filogranes. Note de M. Malaquin.

— Des variations du coefficient de déminéralisation chez les animaux en état de dyscrasie acide. Note de M. Desgrez et Mlle Bl. Guende.

Le coefficient de déminéralisation normal étant de 0,63 a pris successivement les valeurs 0,69 sous l'influence de la dyscrasie organique et 0,77 sous l'influence de la dyscraste minérale.

— Reproduction expérimentale du cancer de l'homme. Note de M. Mayet.

— Sur la maladie des chiens. Note de M. M. Carré.

— Par toutes les particularités et les symptômes qu'elle présente les lésions qu'elle provoque et la propriété qu'il possède de traverser certains filtres. le virus de la maladie des ch.ens mérite d'être rap-

proché de celui de la fièvre aphteuse. Dans toutes les autopsies de chiens morts de maladie naturelle dans les hôpitaux de l'Ecole d'Alfort on a trouvé de l'épanchement péricardique ; lésion qui n'avait jamais été signalée jusqu'à présent.

— Sur les homologies dans les nappes de recouvrement de la zone du Piémont. Note de MM. Maurice Lugeon et Emile Argand.

— M. Gustave Lamare adresse un projet de construction d'une horloge hydraulique.

— M. Serge Socolov adresse une note sur des corrélations régulières remarquables du système planétaire.

M. F. Hesselgren adresse une note sur les intervalles de la gamme musicale et leurs rapports avec le comma.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 27 Janvier 1905

Grenades extinctrices et autres extincteurs d'incendie. Pli cacheté n° 592 du 11 décembre 1899, de M. C. A. Le Roy. Les grenades extinctrices et les extincteurs décrits dans le pli sont à base de tétrachlorure de carbone.

M. le Roy a fait ouvrir le pli 592 pour sauvegarder sa priorité, des extincteurs du même principe ayant été décrits dans différents journaux ces temps derniers. Le Comité vote l'impression du pli 592 dans le bulletin suivie des commentaires de l'auteur. M. Le Roy entretient ensuite le Comité de l'emploi du tétrachlorure de carbone additionné à de l'essence de pétrole ou à de la benzine pour les rendre ininflammables et par conséquent sans danger pour le dégraissage des étoffes. Le Comité prie notre collègue de rédiger sur ce sujet une note pour le bulletin.

Volatisation de la naphtaline — M. Justin-Mueller communique au Comité ses observations faites à ce sujet. Il est généralement connu que la naphtaline se volatilise facilement mais pas très rapidement, or notre collègue a observé que lorsque ce corps est étendu en couches très minces sur des plaques de verre ou de pierre il se volatilise complètement à la température ordinaire à tel point qu'il n'en reste pas une trace au bout de quelques jours. Cette communication a donné lieu à une discussion intéressante.

Avant la séance du Comité, M. Houzeau, a présenté dans une salle obscure la réflexion d'un dixième de milligramme de bromure de radium sur du sulfure de zinc qui intéressa vivement tous les membres du Comité.

Séance du 10 mars 1905.

Dosage volumétrique du zinc dans les alliages contenant du cuivre. — M. G. Marchand lit un travail sur ce sujet. Pour vaincre la difficulté qui se présente lors du dosage du zinc dans les alliages contenant du cuivre, résidant dans l'élimination de ce dernier, M. Marchand a été amené à l'éliminer en le précipitant à l'état de sulfocyanure de cuivre. A cet effet on dissout l'alliage par de l'eau régale, on neutralise ensuite, puis on rend légèrement acide par de l'acide chlorhydrique de façon à rendre la liqueur bien limpide et on précipite le cuivre par un excès de sulfocyanure d'ammonium ou de potassium en ajoutant un peu de sulfite de soude. On filtre et on dose le zinc dans la liqueur filtrée volumétriquement par la méthode habituelle au ferrocyanure de potassium après avoir décomposé à l'ébullition le sulfite et le sulfocyanure en excès par quelques gouttes d'acide nitrique. Le Comité vote la lecture de ce travail en séance générale avec impression au bulletin et un tirage à part de 25 exemplaires.

Noir d'aniline. — M. O. Piequet lit la suite de son travail qui donne lieu à quelques échanges de vue.

Congrès des Sociétés normandes. — La Société havraise d'études diverses organise un congrès qui se tiendra au Havre du 13 au 20 juillet prochain, le programme de ce congrès a déjà été soumis au Comité à la séance de février. A la suite d'une demande de nomination de délégués par le Bureau de notre Société, le Comité nomme nos collègues MM. Serracin et E. Schell habitant le Havre, délégués à ce congrès.

Action du tanin sur les leucodérivés des colorants soufrés. — M. Ed. Justin-Mueller communique une note, passant d'abord rapidement en revue les procédés d'impression des colorants soufrés, puis traitant de l'action du tanin sur les leucodérivés de ces colorants. En faisant réagir du tanin sur les dits leucodérivés on obtient un ensemble s'oxydant moins facilement et qui se précipite en y ajoutant un sel de zinc, d'antimoine ou autre. Ce précipité ou cette laque peut être séchée sans que le leucodérivé s'oxyde sensiblement. La laque la plus stable s'obtient en employant pour la réduction des dits colorants de l'hydrosulfite double de zinc et de soude et en faisant réagir le tanin sur le leucodérivé ainsi obtenu. La note relate en outre des essais d'impression faits avec cette laque. Le Comité vote la lecture de cette note en séance générale avec impression au bulletin et un tirage à part de 25 exemplaires.

Plis cachetés n°s 417 et 418. — M. Justin-Mueller rend compte de l'examen de ces plis traitant d'une nouvelle matière colorante bleue verdâtre de la classe des bleus patentés. Le Comité demande l'impression de ces plis au bulletin suivie de la note du rapporteur.

ERRATUM

Une erreur de mise en pages a fait mettre au bas de la nécrologie les quelques lignes annonçant la retraite de Kohlrausch qui devaient paraître aux *Petites nouvelles.* Une faute d'impression a dénaturé la dernière ligne : lire il s'est *retiré.*

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe — IIe PARTIE

Livraison 764 AOUT **Année 1905**

SUR LA VALEUR RELATIVE DES MÉTHODES CALORIMÉTRIQUES

EMPLOYÉES POUR LA DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE COMBUSTION DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

Par **M. Julius Thomsen** (1).

Si l'on ne tient pas compte des anciens travaux de Dulong, d'Andrews, ainsi que de ceux de Favre et Silbermann, on peut dire que deux méthodes seulement ont été employées pour la détermination de la chaleur de combustion des corps organiques. La première, que j'ai élaborée et que j'ai été presque le seul à employer, est la combustion tout à fait normale du corps organique à l'état de vapeur ou de gaz au moyen d'oxygène à la pression ordinaire. La seconde méthode, employée par M. Berthelot, ses élèves et quelques autres savants, consiste à brûler le corps organique dans une atmosphère d'oxygène fortement comprimé ; l'appareil qui sert à effectuer la combustion est la « bombe calorimétrique » construite par Berthelot.

Il existe une différence notable entre les deux méthodes en ce qui concerne le mode de combustion. Dans l'appareil que j'emploie, le corps à l'état de gaz ou de vapeur, ainsi que l'oxygène nécessaire pour la combustion, sont amenés dans le calorimètre avec une vitesse exactement réglée. Le réglage se fait *avant* l'expérience, en dehors du calorimètre et ce n'est qu'après l'avoir effectué qu'on introduit la flamme dans le calorimètre. La combustion est donc parfaitement constante depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience, elle est poursuivie jusqu'à ce que la température du calorimètre se soit suffisamment élevée. Les produits de combustion sont recueillis durant et après la combustion dans des appareils à absorption appropriés. La description de la méthode avec tous les détails relatifs au mode d'opérer et au calcul des résultats des expériences est consignée dans mon travail : *Thermochemische Untersuchungen*, t. II, pp. 339 à 353 et t. IV, pp. 7 à 46.

Dans l'appareil construit par Berthelot, la « bombe calorimétrique », la combustion s'effectue tout autrement. La totalité de la substance qu'il s'agit de brûler se trouve dès le début de l'expérience dans la bombe au contact de l'oxygène fortement comprimé. Le feu est mis au mélange au moyen d'une étincelle électrique ou au moyen d'un fil porté à l'incandescence par le courant électrique. La combustion atteint rapidement un maximum et s'éteint graduellement. Si le corps à brûler est volatil, il se produit, naturellement, au début, une explosion. Il est fort douteux que les produits d'une combustion aussi irrégulière puissent être comparés à ceux d'une combustion bien réglée.

Il va de soi que ma méthode ne peut être employée que pour la détermination de la chaleur de combustion des corps gazeux ou volatils. Or, c'est justement dans ce domaine que la méthode de Berthelot montre ses côtés faibles et n'offre — en raison de l'irrégularité de la combustion — que peu de garanties relativement à l'exactitude des résultats obtenus.

Il n'est donc pas surprenant que les résultats numériques des expériences effectuées par les deux méthodes accusent des écarts considérables. Mais il est facile de voir *quels sont les résultats qui peuvent prétendre à une précision plus grande*, car ils portent en eux-même un critérium incontestable de leur valeur relative.

Les recherches sur la chaleur de combustion des corps organiques ont pour but de déterminer les rapports entre celle-ci et la constitution des corps. Mais pour cette sorte de recherches, il est

(1) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LI, p. 657.

nécessaire d'employer des matériaux, dont les constantes sont comparables, c'est-à-dire présentente un degré égal de précision, car le changement de la chaleur de combustion qui correspond à un changement dans la structure de la formule résulte précisément de la différence entre deux données expérimentales. Cette différence n'est approximativement exacte que lorsque les données expérimentales sont suffisamment précises. Toute erreur dans les données expérimentales exerce une influence considérable sur la chaleur de formation d'un composé calculée d'après sa chaleur de combustion, la chaleur de formation étant la différence entre la chaleur de formation des produits de combustion et la chaleur de combustion du corps, deux valeurs qui ne s'écartent pas beaucoup l'une de l'autre.

Sous ce rapport, les données consignées dans le quatrième tome des mes *Etudes thermochimiques*, offrent plus de garanties que celles réunies par Berthelot dans sa *Thermochimie. II.* La totalité de mes données représente les résultats de mes expériences personnelles, tandis que les données de Berthelots sont d'origine diverse. Elles ont été obtenues en partie par Berthelot lui-même, en partie par ses élèves et autres expérimentateurs au moyen de la bombe calorimétrique. Cette division du travail diminue la valeur des résultats, vu que les expérimentateurs n'ont pas tous la même habileté et n'apportent pas le même soin à l'exécution de leurs recherches.

Dans les lignes qui suivent, je comparerai mes données expérimentales à celles publiées par Berthelot. Toutes mes données se rapportent aux corps à l'état de gaz ou de vapeur. Par contre, les tableaux de Berthelot ne comprennent qu'un nombre relativement restreint de données se rapportant au même état, et il est évident qu'on ne peut comparer que des données du même ordre.

Comme base pour la comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes, j'ai choisi les *hydrocarbures*, parce qu'ils forment toujours le point de départ des recherches sur les rapports entre la chaleur de combustion et la constitution et n'offrent point de difficulté au point de vue expérimental, et les *composés halogénés*, parce qu'ils offrent des difficultés et se prêtent bien à la démonstration de la valeur relative des deux méthodes.

I. — Hydrocarbures.

1. Dans un travail récemment publié (1), j'ai fait ressortir les relations entre la chaleur de combustion et la constitution des hydrocarbures. Ce travail prend pour base l'équivalence des quatre valences de l'atome de carbone, équivalence que j'ai démontrée par des expériences spéciales (*Etudes thermochimiques*, t. IV, p. 242 et suivantes) en déterminant la chaleur de combustion des quatre hydrocarbures qui s'obtiennent en remplaçant successivement par des groupes CH^3 les quatre atomes d'hydrogène du méthane. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Hydrocarbures	Formule moléculaire	Chaleur de combustion à volume constant	Différence
Méthane	H^4C	210,77 cal.	—
Ethane	$H^3C.CH^3$	368,99 »	158,22 cal.
Propane	$H^2C.(CH^3)^2$	527,47 »	158,35 »
Triméthylméthane	$HC.(CH^3)^3$	685,16 »	158,13 »
Tétraméthylméthane.	$C.(CH^3)^4$	844,79 »	158,50 »

La chaleur de combustion s'élève donc en raison directe du nombre d'atomes d'hydrogène remplacés par des groupes méthyle, ce qui prouve que, *par rapport à l'hydrogène, les quatre valences du carbone ont la même valeur*.

L'équivalence des quatre valences du carbone admises, les relations entre la chaleur de combustion de la molécule C^aH^{2b} et sa constitution peuvent être exprimées par la formule fondamentale suivante :

$$(1) \qquad fC^aH^{2b} = ax + 2by - \Sigma v$$

où x représente la chaleur de combustion de chaque atome de carbone d'un composé gazeux, y celle de chaque atome d'hydrogène lié au carbone et v l'influence des liaisons entre les atomes de carbone sur la chaleur de combustion.

Si l'on désigne par p^1, p^2 et p^3 le nombre de liaisons simples, doubles et triples entre les atomes de carbone par v^1, v^2 et v^3 la tonalité calorique correspondant à chaque liaison, on obtient l'équation suivante :

$$(2) \qquad \Sigma v = p^1v^1 + p^2v^2 + p^3v^3$$

(1) *Journ. f. praktische Chemie*, t. LXXI, p. 164.

Le nombre de liaisons dépend de a et b, de telle sorte que, pour tour les composés en C^aH^{2b}, on a :

(3) $$(2a - b) = p^1 + 2p^2 + 3p^3$$

De ces trois équations, on peut déduire l'équation générale suivante qui exprime les relations entre la chaleur de combustion et la constitution de l'hydrocarbure C^aH^{2b} :

(4) $$fC^aH^{2b} = a(x - 2v^1) + b(2y + v^1) + p^2(2v^1 - v^2) + p^3(3v^1 - v^3)$$

Les expressions $(x - 2v^1)$, $(2y + v^1)$, $(2v^1 - v^2)$ et $(3v^1 - v^3)$ ayant une valeur constante, on peut donner à l'équation (4) la forme suivante :

(5) $$fC^aH^{2b} = aA + bB + p^2P^2 + p^3P^3$$

Les quatre constantes A, B, p^2 et p^3 se laissent déduire très exactement de l'expérience directe. Pour les paraffines, P^2 et P^3 sont égaux à O, et on peut dans ce cas déterminer la valeur de A et B au moyen des cinq données ci-dessus en se servant de la méthode des moindres carrés. On a alors :

$$A = 105{,}92 \text{ cal.} \qquad B = 52{,}40 \text{ cal.}$$ [1]

Ces deux constantes étant connues, la valeurs des deux autres constantes peut être déduite de la chaleur de combustion des hydrocarbures à liaison double ou triple :

$$p^2 = 16{,}15 \text{ cal.} \qquad P^3 = 44{,}37 \text{ cal.}$$

2. Au moyen de ces constantes, on peut calculer la chaleur de combustion des hydrocarbures. Dans le tableau suivant, on trouvera, à côté de la valeur théorique, les nombres obtenus par moi et ceux publiés par Berthelot, ainsi que la différence entre ces nombres et la valeur théorique. Toutes les données se rapportent à la combustion à volume constant ;

TABLEAU I

Chaleur de combustion des hydrocarbures a l'état gazeux et a volume constant

Corps	C^aH^{2b}	Théorie cal.	Thomsen		Berthelot	
			Calories	Différence	Calories	Différence
Méthane	CH^4	210,7	210,8	+ 0,1	212,3	+ 1,6
Ethane	C^2H^6	369,0	369,0	± 0,0	370,8	+ 1,8
Propane	C^3H^8	527,4	527,5	+ 0,1	526,7	— 0,7
Triméthylméthane	$C^4 10^{10}$	685,7	685,2	— 0,5	—	—
Tétraméthylméthane	$C^{15}H^{12}$	844,0	844,8	+ 0,8	—	—
Ethylène	C^2H^4	332,8	332,2	— 0,6	339,9	+ 7,1
Propylène	C^3H^6	491,1	491,3	+ 0,2	497,8	+ 6,7
Isobutylène	C^4H^8	649,4	648,9	— 0,5	—	—
Diallyle	C^6H^{10}	929,8	930,8	+ 1,0	902,3	— 27,5
Acétylène	C^2H^2	308,6	309,2	+ 0,6	314,8	+ 6,2
Allylène	C^3H^4	466,9	466,4	— 0,5	471,8	+ 4,9
Dipropargyle	C^6H^6	881,5	881,4	— 0,1	852,1	— 29,4

En jetant un coup d'œil sur la cinquième colonne de ce tableau, on voit que les chaleurs de combustion des douze hydrocarbures examinées par moi concordent complètement avec celles calculées d'après l'équation (5) ; les différences s'élèvent tout au plus à 2 ‰ de la chaleur de combustion. La précision relativement grande de mes données est donc amplement démontrée ; or, la précision est une condition essentielle pour les données thermochimiques qui servent de base aux considérations sur les relations entre la chaleur de combustion et la constitution des corps.

---

(1) Le rapport entre les constantes A et B étant à peu près celui de 2 à 1, la chaleur de combustion des paraffines peut être exprimée avec une grande approximation par la formule empirique $(3a + 1)$ 52,74 cal. On a :

CH^4	$210{,}77 = 4 \times 52{,}69$	calories
C^2H^6	$368{,}96 = 7 \times 52{,}71$	»
C^3H^8	$527{,}47 = 10 \times 52{,}74$	»
C^4H^{10}	$685{,}16 = 13 \times 52{,}70$	»
C^5H^{12}	$844{,}79 = 14 \times 52{,}80$	»

Mais la concordance est purement accidentelle et sans valeur théorique.

Elle est due à ce que la tonalité de la liaison simple entre atomes de carbone et celle de la liaison entre l'atome d'hydrogène et le carbone, sont à peu près égale à la chaleur de combustion d'une molécule d'oxyde de carbone à volume constant (67,49 contre 67,67 cal.) Comme formule empire, la formule ci-dessus peut rendre quelques services.

Par contre, la septième colonne du même tableau montre la grande irrégularité des données publiées par Berthelot. Tandis que les valeurs qu'il assigne aux paraffines se rapprochent des valeurs théoriques, les données relatives aux deux autres groupes s'en écartent tellement dans les deux sens, qu'il est *impossible de mettre en accord la chaleur de combustion du diallyle et du dipropargyle avec celle des autres hydrocarbures à liaison double ou triple.* Pour arriver aux résultats théoriques, il faut augmenter de 5 °/₀ environ les chaleurs de combustion attribuées par Berthelot au diallyle et au diproparagyle.

3. A l'inverse des valeurs attribuées par Berthelot à la chaleur de combustion du diallyle et du dipropargyle, ses données relatives à l'éthylène, au propylène, à l'acétylène et l'allylène sont de 1 à 2 °/₀ supérieures aux miennes. Que les données de Berthelot soient erronées, on peut s'en convaincre en comparant la chaleur de combustion de ces deux corps à celle des paraffines ayant le même nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule. Le tableau suivant donne la différence entre la chaleur de combustion des composés dont les molécules ne diffèrent que par un atome de carbone [1]. La chaleur de combustion des composés halogénés se rapporte à une combustion dont les produits sont l'acide carbonique, l'eau et le chlore gazeux.

TABLEAU II

Corps	Formule moléculaire	Chaleur de combustion	Différence
Ethylène	C^2H^4	322,2 calories	121,4 calories
Méthane	CH^4	210,8 »	
Propylène	C^3H^6	491,3 »	122,3 »
Éthane	C^2H^6	369,0 »	
Isobutylène	C^4H^8	648,9 »	121,4 »
Propane	C^3H^8	527,5 »	
Éthylène chloré	C^2H^3Cl	297,6 »	121,4 »
Chlorure de méthyle	CH^3Cl	176,2 »	
Chlorure d'allyle	C^3H^5Cl	453,7 »	120,6 »
Chlorure d'éthyle	C^2H^5Cl	333,1 »	
Bromure d'allyle	C^3H^5 Br. gaz	461,1 »	120,3 »
Bromure d'éthyle	C^2H^5 Br. gaz	340,8 »	
Éther allylméthylique	$C^3H^5.O.CH^3$	625,7 »	121,3 »
Éther méthyléthylique	$C^2H^5.O.CH^3$	504,4 »	

La concordance des nombres consignés dans la dernière colonne de ce tableau apporte une nouvelle preuve en faveur de la grande précision de mes données. La valeur moyenne est de 121,2 cal. et correspond dans tous les cas à $x - v^2$, c'est-à-dire, elle représente la chaleur de combustion d'un atome de carbone contenu dans un composé gazeux moins la tonalité de la double liaison.

Pour les deux oléfines qu'il a examinées, Berthelot a trouvé une chaleur de combustion de 127,6 et 127,0 cal. Il est donc incontestable que les résultats indiqués par Berthelot sont de 6 calories environ supérieurs à la réalité.

La chaleur de combustion assignée par Berthelot à l'acétylène et à l'allylène est également supérieure à la réalité. D'après mes données, la différence entre la chaleur de combustion de C^3H^4 et CH^4 est de 255,6 cal. valeur qui est confirmée par la détermination de la chaleur de combustion de l'éther propargylméthylique et de l'éther diméthyléthylique ; la différence est de 602,7 — 348,2 = 254,5 cal. Suivant Berthelot, la différence entre l'allylène et le méthane est de 259,5 cal. soit de 4,5 cal. supérieure à la réalité.

4. Les faits exposés plus haut montrent clairement que les données fournies par Berthelot sont d'une précision extrêmement inégale. La cause de cette inégalité réside certainement dans la méthode employée par Berthelot. Les écarts les plus considérables sont accusés par les hydrocarbures à liaison double ou triple qui brûlent souvent avec une flamme fumante. Dans mes expériences, les corps à l'état de gaz ou de vapeur ont toujours été étendus d'air atmosphérique ou d'un mélange plus riche en oxygène, de telle sorte que la combustion donnait une flamme non éclairante, tandis que dans la bombe de Berthelot la combustion ne se laisse pas régler. Il n'est donc pas étonnant que les expériences de combustion avec les vapeurs très denses des diallyles et du dipropargyle, qui renferment des liaisons doubles et triples, aient conduit à des résultats tellement erronés, tandis que les résultats de la combustion d'après ma méthode s'accordent complètement avec ceux de la combustion des autres corps, ils sont, de plus, confirmés par la chaleur de combustion de composés analogues appartenant à d'autres groupes.

(1) *Thermochemische Untersuchungen*, IV, 251.

5. En ce qui concerne le *benzène*, la chaleur de combustion déterminée d'après ma méthode diffère notablement de celle indiquée par Berthelot. Pour l'état gazeux et pour la combustion à volume constant, la chaleur de combustion est:

$$fC^6H^6 = \begin{cases} 797,9 \text{ calories suivant Thomsen} \\ 782,6 \quad » \quad » \text{ Berthelot} \end{cases}$$

Le fait que le résultat de Berthelot est entaché d'erreur résulte de la comparaison entre la chaleur de combustion des composés phénylés et des composés éthylés. D'après mes recherches, la chaleur de combustion de ces composés à l'état gazeux est la suivante :

Corps	Chaleur de combustion	Différence	Corps	Chaleur de combustion	Différence
C^6H^5. H	797,9 calories	428,9 calories	C^6H^5. O. CH^3	934,8 calories	430,4 »
C^2H^5. H	369,0 »		C^2H^5. O. CH^3	504,4 »	
C^6H^5. OH	767.6 »	428,3 »	C^6H^5. Cl	762,9 »	429,8 »
C^2H^5. OH	339,4 »		C^2H^5. Cl	333,1 »	

La valeur moyenne des quatre différences est de 429,3 cal. et s'écarte tout au plus de 1,1 cal. des valeurs isolées. Il en résulte que ces déterminations calorimétriques ont été effectuées avec la même précision que les autres et que la chaleur de combustion que j'assigne au benzène, soit 797,9 cal., est la valeur exacte. Suivant Berthelot, la différence entre la chaleur de combustion du benzène et de l'éthane est de 782,6 — 370,8 = 411,8 cal. Les autres tableaux qu'il donne dans son ouvrage ne renferment aucune donnée qui soit de nature à confirmer ces chiffres, tandis que la différence qui résulte de mes expériences, soit 428,9 cal., est confirmée par la chaleur de combustion de trois autres groupes de composés. Les données de Berthelot doivent donc être considérées comme erronées.

La chaleur de combustion des hydrocarbures constitue la base des recherches théoriques sur les rapports entre la constitution et la chaleur de combustion des autres composés. On ne saurait tirer de conclusions générales des données expérimentales que lorsque celles-ci sont suffisamment précises et se confirment réciproquement. Que les données réunies par Berthelot ne remplissent pas cette condition essentielle, je l'ai montré plus haut, de même que les travaux de P. Lemoult (1) et de D. Lagerlof (2) ont amplement démontré que l'utilisation de ces données pour des recherches théoriques conduirait nécessairement à des conclusions complètement erronées.

II. — Composés halogénés

I. *Les données relatives à la chaleur de combustion des composés halogénés correspondants aux hydrocarbures, données réunies par Berthelot dans ses tableaux, Thermochimie. II, diffèrent tellement de celles que j'ai obtenues que l'un ou l'autre de ces groupes de données doit être complètement dépourvu de valeur.*

Mes recherches dans ce domaine sont décrites dans les *Thermochemische Untersuchungen*, t. II, p. 339 à 364 et t. IV, p. 77 à 127.

On y trouvera non seulement la description détaillée de la méthode, mais encore des figures représentant les appareils employés, toutes les observations expérimentales, de même que le développement des formules nécessaires pour calculer les résultats, bref, toutes les données qui sont nécessaires pour donner au lecteur un tableau exact de toutes les recherches.

Les recherches effectuées par Berthelot et ses élèves ont été publiées par fragments dans les *Comptes rendus*, les *Ann. de chim. et de phys.*, etc., mais presque partout la description exacte des détails des expériences fait défaut, de telle sorte qu'il est impossible de se faire une idée du degré de confiance que les déterminations calorimétriques méritent. Seule la comparaison des résultats entre eux fournit le moyen d'en estimer la valeur.

Dans mes expériences, le corps à examiner a été gazéifié soit directement, soit dans l'air atmosphérique ou l'hydrogène et brûlé normalement dans l'oxygène. La combustion a toujours été réglée complètement avant d'introduire la flamme dans le calorimètre. Des produits de combustion — eau, acide carbonique, acide chlorhydrique et chlore — les trois premiers ont été dosés simultanément, ce qui a permis de contrôler l'exactitude de la combustion. Le poids du corps brûlé dans chaque expérience s'élevait, suivant la teneur en chlore de la molécule, de 1,5 à 3 grammes ; dans le cas de bromures, on a pris 3 grammes environ, dans celui d'iodures 4 grammes.

Les expériences publiées par Berthelot et ses élèves ont été, par contre, effectuées d'après *la*

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, avril **1904**.
(2) *Journ. f. prak. Chem.*, [2], t. LXIX, p. 273 et 513 ; t. LXX, p. 521.

méthode des explosions, c'est-à-dire dans la bombe calorimétrique, et le corps à brûler a été le cas échéant traité par le camphre. Dans ces conditions, il ne saurait y être question d'une combustion normale.

2. Pour pouvoir comparer la chaleur de combustion des corps en question à celle qui résulte de mes expériences, il faut modifier légèrement les résultats de Berthelot, vu qu'ils se rapportent au carbone *sous forme de diamant* avec la chaleur de combustion de 94,31 cal. par gramme-atome de carbone et à l'hydrogène avec la chaleur de combustion de 34,50 cal. par gramme-atome d'hydrogène. Par contre, la chaleur de combustion indiquée dans mon ouvrage se rapporte au *carbone amorphe* avec la chaleur de combustion 96.96 cal. et à l'hydrogène avec la chaleur de combustion 34,18 cal. Si le corps en question répond à la formule $C^{\alpha}H^{\beta}Q^{\gamma}$, il faut augmenter de α. 2,65 — β. 0,32 cal. la chaleur de combustion moléculaire indiquée par Berthelot. En outre, les données qui ont trait à la formation d'un composé à la pression ordinaire doivent être recalculées pour tenir compte des conditions de la combustion à volume constant. La correction à apporter est — $(\beta + \lambda - 2)$ 0,29 cal. La correction d'ensemble à apporter aux données de Berthelot est exprimée par la formule.

$$\alpha.\ 2,65 - \beta.\ 0,32 - (\beta + \gamma - 2)\ 0,29 \text{ cal.}$$

Dans le tableau suivant, la colonne R indique les données primitives de Berthelot, la colonne R′ les mêmes données recalculées, comme il vient d'être dit et qui sont directement comparables aux résultats que j'ai obtenus. Comme ceux-ci, elles se rapportent par conséquent à la formation du composé à partir de carbone amorphe, de chlore gazeux, de brome et d'iode à l'état de vapeur, à volume constant des éléments et du composé. A titre de comparaison, j'ai adjoint au tableau la chaleur de formation du méthane et de l'éthylène.

TABLEAU III

CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS HALOGÉNÉS A L'ÉTAT DE GAZ OU DE VAPEUR ET A VOLUME CONSTANT

Corps	Formule moléculaire	Berthelot		Thomsen
		R	R′	
Chlorure de méthyle	$CH^{3}Cl$	29,0 calories	30,1 calories	21,97 cal.
Chlorure d'éthyle	$C^{2}H^{5}Cl$	39,1 »	41,5 »	29,55 »
Chlorure de propyle	$C^{3}H^{7}Cl$	—	—	36,02 »
Chlorure d'isobutyle	$C^{4}H^{9}Cl$	—	—	43,05 »
Chlorure d'amyle	$C^{5}H^{10}Cl$	43,3 »	50,1 »	50,18 » (théorie)
Ethylène monochloré	$C^{2}H^{3}Cl$	—	—	— 2,46 »
Propylène monochloré	$C^{3}H^{5}Cl$	—	—	+ 7,25 »
Chlorure d'allyle	$C^{3}H^{5}Cl$	—	—	+ 5,94 »
Chlorure de phényle	$C^{6}H^{5}Cl$	—	—	— 12,38 »
Chlorure d'éthylène	$C^{2}H^{4}Cl^{2}$	—	—	+ 33,12 »
Chlorure d'éthylidène	$C^{2}H^{4}Cl^{2}$	34,4 »	37,3 »	33,07 »
Acétal chloré	$C^{3}H^{6}Cl^{2}$	—	—	40,34 »
Chlorure de méthylène	$CH^{2}Cl^{2}$	31,4 »	32,8 »	—
Chloroforme	$CHCl^{3}$	46.6 »	48,3 »	25,53 »
Chlorure d'éthylène monochloré	$C^{2}H^{3}Cl^{3}$	—	—	32,83 »
Méthane perchloré	CCl^{4}	68,5 »	70,6 »	20,45 »
Éthylène perchloré	$C^{2}Cl^{4}$	45,5 (liquide)	49,6 (liquide)	— 1,73 »
Éthane perchloré	$C^{2}Cl^{6}$	108,0 solide	106,3 solide	—
Bromure de méthyle	CH^{3} Br. gaz	17,4 »	18,4 »	+ 14,21 »
Bromure d'éthyle	$C^{2}H^{5}$ Br. gaz	31,6 »	34,1 »	21,84 »
Bromure de propyle	$C^{3}H^{7}$ Br. gaz	—	—	29,11 »
Bromure d'allyle	$C^{3}H^{5}$ Br. gaz	—	—	— 1,50 »
Iodure de méthyle	$CH^{3}I$ gaz	15,9 »	17,0 »	+ 2,84 »
Iodure d'éthyle	$C^{2}H^{5}I$ gaz	24,0 »	26,5 »	9,93 »
Méthane	CH^{4}	18,8 »	19,6 »	21,17 »
Éthane	$C^{2}H^{6}$	23,3 »	25,5 »	27,40 »
Éthylène	$C^{2}H^{4}$	-14,6 »	-11,0 »	— 3,29 »

3. La quatrième et la cinquième colonne de ce tableau indiquent les chaleurs de formation des composés halogénés, telles qu'elles résultent des données de Berthelot, d'une part, et de mes recherches d'autre part. *Les différences sont tellement grandes qu'elles dépassent de beaucoup les limites de l'erreur d'expérience* et ne peuvent être dues qu'à la défectuosité des méthodes calorimétriques employées. Pour décider la question de savoir quelle est la méthode qui a fourni les résultats les plus sûrs, je laisse parler les chiffres.

Les quatre premières valeurs représentent les chaleurs de formation des dérivés monochlorés des paraffines. Comme dans tous les groupes homologues, il y a relation simple entre la chaleur

de formation de la molécule et la constitution de celle-ci. La formation du composé gazeux $C^aH^{2a+1}Cl$, répond à la formule suivante :

$$C^a. H^{2a+1}. Cl = 15,13 \text{ cal.} + a.\ 7,01 \text{ cal.}$$

On a donc pour la chaleur de formation des composés en question les valeurs théoriques suivantes :

Corps	Expérience	Théorie	Différence
CH^3Cl	21,97 calories	21,14 calories	— 0,17 calories
C^2H^5Cl	29,55 »	29,15 »	+ 0,40 »
C^3H^7Cl	36,02 »	36,16 »	— 0,14 »
C^4H^9Cl	43,05 »	43,17 »	— 0,12 »
$C^5H^{11}Cl$	—	50,18 »	—

La différence entre l'expérience et la théorie ne dépasse pas $^1/_{000}$ de la chaleur de combustion. Mais la différence entre les valeurs assignées par Berthelot au chlorure de méthyle et au chlorure d'éthyle sont de 8 et 12 calories supérieures à celles que j'ai trouvées.

Pour le composé $C^5H^{11}Cl$, la théorie exige 50,18 cal., tandis que Berthelot a donné 50,1 cal. On a donc ici une coïncidence complète, la seule dans tout le tableau. Mais cette valeur n'est pas le résultat d'une combustion dans la bombe calorimétrique ; Berthelot l'a calculée d'après la chaleur de combustion de l'amylène déterminée par Favre et Silbermann et la tonalité calorique de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'amylène déterminée par lui-même. Cette dernière détermination n'offre aucune difficulté.

Les chaleurs de formation des chlorures, bromures et iodures correspondants accusent, d'après mes expériences, une différence constante. Par contre, les nombres de Berthelot n'offrent pas cette régularité. D'après le tableau II, la différence entre les chaleurs de formation des composés halogénés est la suivante :

	de méthyle	d'éthyle	de propyle	d'allyle	
Entre le chlorure et le bromure	7,76	7,71	6,90	7,44 cal.	(Thomsen)
	11,7	7,4	—	—	(Berthelot)
Entre le bromure et l'iodure	11,37	11,91	—	—	(Thomsen)
	1,4	7,6	—	—	(Berthelot)

La différence entre la chaleur de formation de deux termes voisins d'un groupe de composés homologues doit rester à peu près constante. Mes données remplissent ainsi cette condition, tandis que les valeurs de Berthelot accusent des écarts considérables.

	Chlorure	Bromure	Iodure	
Différence entre le dérivé méthylique et le dérivé éthylique	7,6	7,6	7,1	(Thomsen)
	11,4	15,7	9,5	(Berthelot)

La cause de l'irrégularité de la différence réside dans le manque de précision des nombres indiqués par Berthelot.

Enfin les chaleurs de formation de deux composés analogues, qui ne diffèrent entre eux que par un atome de carbone, doivent montrer des différences à peu près du même ordre. Voici les différences qui résultent des données obtenues par moi :

Entre l'éthylène monochloré et le chlorure de méthyle	— 24,4 calories
» le propylène monochloré et le chlorure d'éthyle	— 22,3 »
» le chlorure d'allyle et le chlorure d'éthyle	— 23,6 »
» l'éthylène perchloré et le méthane perchloré	— 22,2 »

L'uniformité de ces différences entre la chaleur de formation de deux composés montre que mes nombres ont tous le même degré de précision, tandis que les données réunies par Berthelot sont d'une exactitude très inégale.

4. La comparaison de la chaleur de formation du méthane à celle des dérivés chlorés du méthane offre un point de repère très important pour juger de l'exactitude des données obtenues par Berthelot au moyen de la bombe calorimétrique. Le tableau II renferme les données suivantes :

Corps	Formule moléculaire	Chaleur de formation à volume constant		
		Thomsen	Berthelot	
Méthane	CH^4	21,2 calories	19,6 cal.	10,5 cal.
Chlorure de méthyle	CH^3Cl	22,0 »	30,1 »	
Chlorure de méthylène	CH^2Cl^2	—	32,8 »	2,7 »
Chloroforme	$CHCl^3$	23,5 »	48,3 »	15,5 »
Méthane perchloré	CCl^4	20,5 »	70,6 »	22,3 »

La différence entre mes résultats et ceux de Berthelot est énorme. Tandis que, d'après mes recherches, la chaleur de formation des composés en question est à peu près la même (20,5 à 23,5 cal.), les résultats de Berthelot varient de 19,6 à 70,6 cal. Il résulte de mes recherches que *le chlore et l'hydrogène exercent à peu près la même influence sur la chaleur de formation de la molécule*, tandis que les données de Berthelot tendent à montrer que la tonalité calorique qui correspond à la fixation d'un atome de chlore sur un atome de carbone est de beaucoup supérieure à la tonalité qui résulte de l'union de l'hydrogène et du carbone.

La grande irrégularité des différences entre les données publiées par Berthelot dénote incontestablement le peu de précision de celles-ci. D'après Berthelot, l'échange d'un atome d'hydrogène de méthane contre un atome de chlore correspondrait à une tonalité de 10,5 cal. ; le second atome de chlore introduit dans le méthane ne produirait par contre que 2,7 cal. La substitution d'une molécule de chlore à la première moitié d'hydrogène du méthane augmenterait la chaleur de formation de 13,2 cal. tandis que le remplacement de la seconde moitié de l'hydrogène du méthane par une nouvelle molécule de chlore élèverait la chaleur de formation de 37,8 cal. Ce serait un véritable contre-sens !

Les produits de substitution chlorés de l'éthane offrent, d'après les données de Berthelot, des anomalies analogues,

Le tableau II renferme les données suivantes relatives à la chaleur de formation de ces corps :

	Thomsen	Berthelot	
Ethane, C^2H^6.	27,4 cal.	25,5 cal.	+ 16,0
Chlorure d'éthyle, C^2H^5Cl	29,6 »	41,5 »	
Chlorure d'éthylène, $C^2H^4Cl^2$	33,1 »	—	— 4,2
Chlorure d'éthylidène, $C^2H^4Cl^2$	33,1 »	37,3 »	
Chlorure d'éthylène mononochloré $C^2H^3Cl^3$	32,8 »	—	
Ethane perchloré, C^2Cl^6	—	106,3 »	

D'après mes données, la chaleur de formation varie peu dans les quatre composés examinés (29,6 à 33,1 cal.). Elle est un peu plus élevée que dans le cas de l'éthane, car la liaison entre les atomes de carbone a une valeur calorique légèrement plus grande dans les dérivés halogénés des hydrocarbures que dans les hydrocarbures eux-mêmes. Les chaleurs de formation que j'ai déterminées conduisent pour les produits de substitution de l'éthane et du méthane à la même conclusion que les atomes de chlore et d'hydrogène, exercent à peu près la même influence sur la chaleur de formation de la molécule.

D'après les données de Berthelot, la substitution du chlore à l'hydrogène dans la molécule C^2H^6 devrait augmenter la chaleur de formation de 16,0 cal. pour le premier atome de chlore substitué et de la diminuer par contre de 4,2 cal. pour le second atome de chlore ! La chaleur de formation de l'éthane perchloré C^2Cl^6 serait de 106,3 cal. pour l'état solide. Quand même on diminue de 10 calories ce nombre pour le rendre comparable à celui se rapportant à l'état gazeux, il reste toujours 96 calories, chiffre qui ne s'accorde point avec les autres données. Ici, encore une fois, les données de Berthelot sont très inexactes.

Les produits de substitution qui correspondent à l'éthylène forment un troisième groupe. Voici la chaleur de formation de ce groupe telle qu'elle résulte du tableau II.

	Thomsen	Berthelot
Ethylène C^2H^4	— 3,3 cal.	— 11,0 cal.
Ethylène monochloré C^2H^3Cl	— 2,5 »	—
Ethylène perchloré C^2Cl^4	— 1,7 gaz	+ 49,6 liquide

On voit de nouveau que, d'après mes données, la chaleur de formation de l'éthylène est à peu près égale à celle de ses produits de substitution chlorés. Pour l'éthylène perchloré liquide, Berthelot a trouvé 49,6 cal., ce qui correspondrait à 43 calories environ pour le corps à l'état gazeux. Entre le résultat auquel je suis arrivé par l'expérience directe (— 1,7 cal.) et le résultat de Berthelot (+ 43 calories environ) la différence est vraiment énorme !

D'autres données consignées dans le tableau donné plus haut, viennent à l'appui de la conclusion générale que le chlore et l'hydrogène exercent à peu près la même influence sur la chaleur de formation de la molécule. C'est ainsi, par exemple, que la chaleur de formation est :

Pour la benzine C^6H^6	— 13,7 cal.
Pour le chlorure de phényle C^6H^5Cl.	— 12,4 »

les deux corps étant à l'état gazeux. Dans le tableau de Berthelot, les données correspondantes manquent, ce qui ne permet pas d'établir une comparaison.

5. La chaleur de formation des bromures et des iodures varie, d'après mes expériences, parallèlement à celle des chlorures ; la différence entre les termes d'une série reste constante (Voir plus haut II, § 3). Les données correspondantes de Berthelot sont, par contre, extrêmement irrégulières, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

Bromure de méthyle	CH^3Br	14,2 cal.	18,4 cal.
Bromure d'éthyle	C^2H^5Br.	21,8 »	34,1 »
Bromure de propyle	C^3H^7	29,1 »	—
Bromure d'allyle	C^3H^5Br	— 1,5 »	—
Iodure de méthyle	CH^3I	+ 2,8 »	17,0 »
Iodure d'éthyle	C^2H^5I	+ 9,9 »	26,5 »

La différence entre la chaleur de formation des bromures et la chaleur de formation des iodures est, d'après mes données, de 11,6 cal. en moyenne. Suivant Berthelot, la différence est de 1,4 cal. pour les dérivés méthyliques et de 7,6 cal. pour les dérivés éthyliques. L'écart entre mes résultats et ceux de Berthelot est encore une fois très considérable.

Conclusion

Le travail exposé plus haut suivant la valeur relative des méthodes calorimétriques employées pour la détermination des corps organiques volatils, la méthode de la combustion normale et la méthode de l'explosion, est basé exclusivement sur les résultats numériques fournis par celles-ci.

La conclusion générale à laquelle on arrive forcément est celle-ci :

a) Ma méthode de la combustion normale employée pour la détermination des données thermochimiques consignées dans les volumes II et IV de mes « Etudes thermochimiques » a partout conduit à des résultats dont la régularité résulte de la comparaison des nombres obtenus, aussi bien pour les termes isolés d'un seul et même groupe de composés homologues, que pour différents groupes de corps. Les données ainsi déterminées sont, par conséquent, d'une grande précision relative et peuvent servir de base aux considérations sur les relations entre la chaleur de combustion et la constitution des corps organiques.

b) Les données publiées par Berthelot dans son ouvrage « Thermochimie, II » sur la chaleur de combustion des composés organiques volatils ont presque toutes été obtenues par l'emploi de la bombe calorimétrique. Les données numériques relatives aux groupes d'hydrocarbures et de dérivés halogénés de ceux-ci sont *très irrégulières*, soit qu'on compare entre eux les nombres qui se rapportent aux termes isolés d'une série homologue, soit qu'on compare des groupes différents.

L'exactitude relative de ces données est par conséquent partout très faible et bon nombre d'entre elles, comme celles relatives au diallyle, au propargyle et à la plupart des dérivés halogénés, ne sont que les résultats des expériences manquées.

Les données de la « Thermochimie. II » *n'ont pour cette raison aucune valeur au point de vue des recherches sur les relations* entre la chaleur de combustion et la constitution des corps organiques volatils examinés. Elles ne peuvent conduire qu'à des conclusions erronées.

Copenhague, janvier 1905.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Les *Farbwerke Hœchst* ont mis en vente, sous le nom d'*indigo* MLB/T en poudre brevetée et en pâte à 20 % brevetée, un nouveau colorant se teignant sur cuve et solide au chlore. Il ne peut être fixé sur la fibre qu'à l'état réduit et se distingue de l'indigo ordinaire par le fait qu'il est plus facilement réduit et qu'il résiste mieux aux agents oxydants ; son dérivé leuco est plus difficilement soluble que le dérivé correspondant de l'indigo, tandis que le colorant lui-même est plus soluble. Il fournit des tons plus verts et sensiblement plus vifs que l'indigo ordinaire, il est surtout approprié à la teinture et à l'impression des fibres végétales.

Le procédé de teinture est le même que celui de l'indigo ordinaire ; l'indigo MLB/T breveté est soluble dans les cuves au zinc et à la chaux, à l'hydrosulfite, au sulfate de fer et dans la cuve à fermentation. En le combinant avec l'indigo MLB/R on le teindra de préférence dans la cuve à hydrosulfite ou dans la cuve au zinc et au bisulfite de soude.

Voici les proportions indiquées pour le montage des diverses cuves :

Cuve au zinc et à la chaux. — Pour 5 kilogrammes d'indigo MLB/T en poudre ou 25 kilogrammes en pâte à 20 %, on emploiera 3 kilogrammes de poudre de zinc et 10 à 12 kilogrammes de chaux.

Cuve à l'hydrosulfite. — 15 litres de soude caustique à 40°Bé, 33 à 38 litres d'hydrosulfite O.

Cuve au sulfate de fer. — 20 kilogrammes de sulfate de fer, 25 kilogrammes de chaux.

Cuve au zinc et bisulfite de soude. — 12 litres de bisulfite de soude à 38-40°Bé, 2,500 kg. poudre de zinc, 12 litres de soude caustique à 40°Bé.

Cuve à fermentation (contenance 3.000 litres) 20 kilogrammes de soude cristallisée ; 12 kilogrammes son, 8 kilogrammes Garance. Dès que la cuve commence à fermenter, on neutralise avec de la chaux de la façon usuelle.

Les *Bleus chromotropes WG et WB* sont deux nouveaux colorants pour laine se développant au chrome, qui fournissent des teintures très solides à la lumière, au foulon, aux alcalis, au décatissage et à la sueur. Ils peuvent servir à la teinture de la laine en bourre, de peignés, de filés et de pièces et peuvent également être employés avantageusement pour la teinture sur appareils.

Pour 100 kilogrammes de marchandise, on monte le bain de teinture avec 10 à 20 kilogrammes de sulfate de soude, 2 1/2 à 4 kilogrammes d'acide sulfurique et le colorant nécessaire, puis on entre la marchandise vers 50°. On manœuvre une dizaine de minutes à cette température, on porte ensuite lentement au bouillon et on fait bouillir une heure. Lorsque le bain est épuisé, on le refroidit un peu, puis on y met le bichromate et l'acide sulfurique ou bien le bichromate, les acides sulfurique et lactique, on fait bouillir à nouveau et on maintient l'ébullition une heure.

S'il s'agit de teindre des laines impures, qui égalisent mal, on n'ajoutera pas d'acide pour débuter, mais seulement après une ébullition de 10 à 15 minutes.

Si l'on travaille dans des chaudières en cuivre luisant, ce qu'il est recommandé d'éviter autant que possible, il faudra ajouter au début 100 grammes de sulfocyanure d'ammonium par 1 000 litres de bain.

Les fabricants disent qu'en opérant comme il vient d'être indiqué on obtient de bons résultats aussi bien comme unisson que comme pénétration. Si, par exception, il devait en être autrement, on prendrait pour teindre à la place d'acide sulfurique de l'acide acétique à raison de 10 à 15 kilogrammes ou bien 4 à 6 kilogrammes d'acide formique. Les degrés de solidité obtenus à l'eau, au lavage et au foulon dépendent du bon développement de la teinture. On arrive aux meilleurs résultats en développant avec parties égales d'acide lactique, d'acide sulfurique et de bichromate ; il faut bien épuiser le bain avant de passer au chromatage et bien faire bouillir durant cette opération.

L'addition d'acide lactique ne modifie pas les autres degrés de solidité, on se dispensera donc de l'employer pour la teinture en pièces, si la solidité au foulon n'est pas exigée. Les fabricants font cependant remarquer que l'addition d'acide lactique communique à la marchandise un toucher très souple.

Le *Khaki-Thiogène O* est un colorant au soufre qui teint sur bain de sulfure de sodium et de sel marin, donne la nuance du Khaki au chrome et au fer. La teinture directe possède une solidité répondant à la plupart des exigences, mais en donnant un traitement ultérieur au cuivre et au chrome la nuance est peu changée et la solidité à la lumière se trouve augmentée.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, **1905**, p. 194.

Le *Noir Thiogène MM concentré* est aussi un colorant au soufre, qui fournit un noir doué d'une pureté de ton tout à fait remarquable et qui donne déjà en teinture directe, sans qu'il soit nécessaire de l'apprêter avec des corps gras, un noir vif et non bronzé. Le Noir Thiogène MM se rapproche comme nuance de la marque M concentrée, mais il s'en distingue par un ton plus verdâtre et plus transparent.

On teint en bain additionné de sulfure de sodium, de soude calcinée et de sel marin.

Le *Noir Thiogène 4B concentré* colorant au soufre se distingue des autres marques de Noir Thiogène par son reflet bleu vif. Il fournit une nuance noire pure et transparente et forme le complément de la marque 2B qui est de nuance vive mais sensiblement moins bleue que la nouvelle marque.

Les propriétés tinctoriales ainsi que la solidité des teintures obtenues avec le Noir Thiogène 4B correspondent également aux anciennes marques ; la solubilité est excellente, ce qui permet d'employer le produit pour toutes les branches de la teinture sur coton et spécialement pour la teinture sur appareils.

Ce noir est donc recommandé en combinaison avec les autres marques de Noir Thiogène pour la production de noirs bleutés dans toutes les branches de l'industrie cotonnière.

On teint en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel marin. La carte d'échantillons présentée par les fabricants renferme le détail du procédé de teinture recommandé.

Signalons encore que les Farbwerke Hœchst ont édité une brochure intitulée : *La teinture de la laine sur la cuve d'indigo* où l'on trouve tous les renseignements voulus et très complets sur cette spécialité.

Parmi les carnets d'échantillons offerts récemment à la clientèle par cette maison, ceux des *couleurs modernes pour draperie sur tissus de laine avec fils à effet de coton* et des *couleurs modes sur drap pour dames* renferment un grand nombre de nuances intéressantes. Il en est de même de ceux qui renferment des *nuances modernes solides au foulon sur filés de laine peignée*, et des *nuances bleu marine solides au foulon sur laine en bourre et filés de laine peignée.*

Nous avons parlé à plusieurs reprises dans nos précédentes revues des *Couleurs Erio au chrome* de la maison *J. R. Geigy à Bâle* ; nous en avons indiqué les propriétés et le mode d'emploi (Voir *Moniteur scientifique*, **1904**, p. 569 et 820 ; **1905**, p. 197) ; qu'il nous soit cependant permis de signaler encore à ce sujet les carnets d'échantillons que cette maison remet à sa clientèle et dans lesquels nous trouvons des couleurs de toute nuance, du jaune au noir, dont quelques-unes sont fabriquées en plusieurs marques. Comme nous n'avons pas encore eu l'occasion de parler du colorant rouge de cette série dans nos précédentes revues, nous dirons qu'il est représenté par le *Rouge Erio au chrome B* qui, d'après les fabricants, se prête à tous les départements de la teinture grand teint sur laine, tant sur laine chromée que pour chromer après teinture en combinaison avec d'autres colorants de la même classe sur laine en flocons, écheveaux, peignée ainsi que pour la teinture en pièces pour articles solides, y compris ceux à fils d'effet en coton. Le Rouge Erio B au chrome, laisse le coton entièrement blanc.

Pour teindre on introduit la laine à 60-80° dans un bain de teinture contenant la quantité nécessaire de colorant, 10 % de sulfate de soude, et 3 % d'acide acétique (ou 2 % d'acide formique à 50 %), on chauffe lentement au bouillon qu'on maintient pendant 1/2 heure, puis on ajoute 2 % d'acide acétique (ou 1 % d'acide formique) le bain s'épuisera ainsi presqu'entièrement. Moyennant une addition de 2 % d'acide sulfurique ou 5 % de bisulfate de soude le bain sera épuisé au clair et l'on obtiendra aussi des nuances plus corsées.

On ajoute 2 % de bichromate et on fixe le rouge en bouillant 1/2 heure, on laisse refroidir et on rince.

Le Rouge Erio au chrome B peut se teindre en vases en cuivre sans influencer la nuance.

Le *Jaune au soufre R extra* de l'*Aktien Gesellschaft fur Anilinfabrikation à Berlin* complète la série des colorants au soufre de cette maison ; il donne en teinture directe sur coton un jaune qui brunit par un traitement ultérieur au chromate de potasse, sulfate de cuivre et acide acétique, mais qui devient aussi plus solide au lavage et à la lumière. La teinture directe se fait d'après la méthode habituelle pour les colorants au soufre, c'est-à-dire en bain additionné de sulfure de sodium, carbonate de soude et sel de Glauber, ce dernier étant introduit dans le bain en dernier lieu.

Le *Rouge solide Columbia F* est un colorant substantif qui présente de l'intérêt non seulement pour les fibres végétales, mais aussi pour la laine, la soie et les fibres mélangées. On teint le coton (lin, ramée, jute) en bain bouillant additionné de sel de Glauber et d'une petite quantité de carbonate de soude ou de savon. Les teintures obtenues sont très solides à la lumière et aux acides ; la solidité au lavage est sensiblement augmentée par un traitement subséquent sur bain bouillant frais additionné de 2,5 % de fluorure de chrome et 2,5 % d'acide acétique. On teint la laine en bain bouillant additionné de 10 à 20 % de sel de Glauber et d'un peu d'acide acétique.

En faisant subir à ces teintures un traitement subséquent, en les faisant bouillir 1/2 heure dans le même bain additionné de 1 à 3 % de fluorure de chrome et 1 à 2 % de bichromate de potasse, elles résistent à un fort foulonnage.

Le *Brun Columbia M* est une couleur substantive qui égalise bien et fournit des nuances brun-rouge d'une bonne solidité au lavage et à la lumière. En traitant les teintures directes au bouillon sur bain frais additionné de 1 % de chromate de potasse, 3 % de sulfate de cuivre et 1 % d'acide acétique, on augmente encore beaucoup la solidité au lavage.

Les teintures au brun columbia M peuvent être diazotées et copulées avec le β-naphtol ou la toluylène-diamine, les nuances obtenues sont alors très foncées et solides au lavage. La solidité à la lumière des teintures développées est cependant moindre que celle des teintures directes ou des teintures traitées au bichromate et sulfate de cuivre. Un traitement ultérieur au sulfate de cuivre augmente cependant cette solidité.

On recommande aussi le brun Columbia M pour la teinture de la laine, de la soie et des tissus mi-laine et mi-soie.

Sous le nom d'*Hyraldite A* la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* présente à sa clientèle un produit qui sert au démontage des tissus teints. Grâce à son pouvoir réducteur extrêmement énergique cette substance convient très bien pour la décoloration de presque toutes les nuances obtenues avec des colorants artificiels ; elle n'attaque pas la fibre et s'emploie de la même manière pour tous les genres de matières. Elle sert donc pour démonter les tissus usagés, dont la nuance est passée, pour décolorer des laines foncées ou pour corriger des erreurs de teinture.

Après avoir traité la marchandise à chaud par une solution diluée de soude ou d'ammoniaque, puis rincé à fond, on entre les marchandises claires dans un bain court additionné de 3 à 5 % d'hyraldite A et 2 à 3 % d'acide acétique dissous dans l'eau chaude et des quantités doubles pour les nuances foncées. On entre à chaud, on chauffe en 20 à 30 minutes au bouillon qu'on maintient 10 à 15 minutes. Un peu avant de retirer la marchandise on ajoute 3 à 5 % d'acide acétique, on rince d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude.

L'hyraldite doit toujours être conservée dans des fûts bien clos et dans un endroit frais et sec. Avant de l'employer on dissout le produit dans l'eau chaude et on ajoute cette solution au bain de démontage.

L'*Indogène immédiat B concentré* est un complément du groupe des Bleus Immédiats directs qui peut être employé directement, comme ces colorants, sans nécessiter une oxydation ultérieure et qui fournit un bleu bien plus vif que le Bleu Immédiat direct. Il peut servir pour la production de toutes les nuances bleu-indigo ; suivant la nuance à obtenir, on peut l'employer seul ou nuancé avec les différents bleus immédiats directs ou indones immédiats ; l'indogène immédiat B concentré se laisse très bien combiner à tous les Bleus Immédiats. La brochure de la Manufacture Lyonnaise concernant ce produit, fournit les indications nécessaires pour la teinture du coton en flottes, en pièces, en bourre, pour la teinture au jigger et dans les appareils mécaniques ainsi que pour le traitement aux sels métalliques. Ce traitement après teinture au bichromate de potasse et sulfate de cuivre a pour effet de foncer et de rougir légèrement la nuance, tout en augmentant la solidité à la lumière et au lavage.

L'*indone immédiat BN concentré* est un colorant de la Manufacture Lyonnaise des matières colorantes, doué des mêmes propriétés que les marques connues R concentré ; RR concentré ; B concentré ; il peut être teint comme elles en bain très chaud. Il donne des teintes particulièrement belles qui se distinguent par leur reflet vif, analogue à celui de l'indigo, soit qu'on l'emploie seul, soit qu'on l'emploie en mélange avec les autres marques d'indone immédiat ou avec les bleus immédiats directs.

Voici quels sont les différents modes de teinture recommandés par les fabricants :

Coton en flottes. — Teindre dans des cuves en bois munies de rouleaux presseurs, avec un volume d'eau correspondant à 20-25 fois le poids du coton ; lisser de préférence sur des bâtons coudés :

	50 kilogrammes de coton Premier bain	Vieux bains
Indone immédiat BN concentré	4 à 8 kilogrammes	2 à 4 kilogrammes
Sulfure de sodium cristallisé	8 à 16 »	2 à 8 »
Carbonate de soude calciné	2,5 »	0,5 »
Sulfate de soude calciné ou sel marin	5 à 10 »	—

Teindre pendant environ une heure au bouillon, exprimer, rincer et sécher.

Lorsqu'on ajoute du glucose (environ la même quantité que de colorant) ou qu'on suspend les teintes à l'air après avoir tordu, elles prennent un ton un peu plus foncé.

Coton en bourre. — On teint dans un volume d'eau correspondant à peu près à 20 fois le

poids du coton, avec les mêmes additions sur premier bain et sur vieux bain que pour le coton en flottes.

Coton en pièces. — Teindre de préférence dans un jigger muni de rouleaux presseurs :

	Premier bain $^0/_0$ par litre de bain	Vieux bains
Indone immediat BN concentré	2,5 à 12 grammes	4 à 8 $^0/_0$
Sulfure de sodium cristallisé	5 à 24 »	8 à 16 »
Soude caustique à 40° Bé	2 à 4 »	1 à 2 »
Huile pour rouge turc	1 à 2 »	0,5 à 1
Sel marin ou sulfate de soude calciné	5 à 10 »	—

En outre on ajoute au premier bain :

Indone immédiat BN concentré	4 à 8 $^0/_0$ de poids de coton
Sulfure de sodium cristallisé	8 à 20 » »

Teindre au bouillon pendant environ une heure, exprimer et rincer à l'eau froide.

Teinture dans des appareils mécaniques

	Premier bain	Vieux bains
Indone immédiat BN concentré $^0/_0$ du poids du coton	8 à 16	4 à 8
Sulfure de sodium cristallisé » »	16 à 32	8 à 16
Glucose (sucre de raisin) » »	8 à 16	3 à 6
Carbonate de soude calciné $^0/_0$ par litre de bain	3 à 5 grammes	1 à 2

Teindre au bouillon pendant une demi heure à une heure, éliminer rapidement le bain soit par pression, soit par le vide et rincer.

Le *Noir Paradiamine BB* de la même maison, se distingue de la nuance B par sa nuance bleue plus vive ; il convient très bien pour la teinture du coton en bourre, en flotte et en pièces, de même que pour la teinture sur appareil. Il se prête particulièrement bien à la teinture des doublures et des filés de coton qui subissent ultérieurement un apprêt brillant.

On teint au bouillon pendant une heure avec addition de 1 $^0/_0$ de carbonate de soude et 20 à 30 $^0/_0$ de sel marin.

Les nuances obtenues sont d'une bonne solidité au lavage ; le colorant en question ne salit pas le coton en nuances claires et ne le salit que très légèrement en nuances foncées. Les teintures supportent très bien un bouillon en bain acide et ne deviennent que légèrement plus bleuâtres. La solidité au soufre est bonne ; après lavage la nuance devient un peu plus bleue.

Le *Rouge solide Benzo FC* des *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* est un colorant substantif pour la teinture du coton que l'on employe en bain additionné de soude et de sel de Glauber, ou de sel de Glauber seul. On peut teindre aussi la laine en bain additionné de sel de Glauber et d'acide acétique et la mi-laine en présence de sel de Glauber seul. Les teintures de coton sont solides au lavage, aux alcalis et au fer à repasser, elles résistent bien à la lumière ; un passage au fluorure de chrome augmente la solidité au lavage. Le colorant en question est aussi recommandé pour la teinture de la laine qui, traitée ensuite au bichromate de potasse ou au fluorure de chrome fournit des nuances qui résistent très bien à la lumière, aux alcalis, au lavage et au foulon. Les fabricants recommandent aussi le rouge solide benzo FC pour la teinture du coton ou de la laine en bourre, en fils ou en pièces.

Pour le coton on entre dans le bain bouillant additionné de 20 $^0/_0$ de sel de Glauber (ou 10 $^0/_0$ de sel marin), on met la vapeur et on teint une heure. Pour les nuances faibles on ajoute 10 à 15 $^0/_0$ de sel de Glauber seulement et 2 à 3 $^0/_0$ de soude calcinée. Le traitement au fluorure de chrome se fait sur bain frais et bouillant.

Pour la laine on entre à 50° en bain additionné de 20 $^0/_0$ de sel de Glauber et 2 $^0/_0$ d'acide acétique, on monte lentement au bouillon qu'on maintient une demi heure, on ajoute en plusieurs fois 3 $^0/_0$ d'acide acétique puis on traite comme d'habitude une fois le bain épuisé au fluorure de chrome ou au bichromate de potasse.

Le *Bordeaux diazoïque 7B* est un nouveau colorant diazotable qui est facilement soluble, d'un fort rendement et se fixe à la manière de l'*Ecarlate brillant diazoïque* (1) introduit

(1) *Monit. Scient.*, **1904**, p. 820.

l'année dernière dans le commerce. Il donne des nuances Bordeaux pures et tirant sur le bleu, résistant bien au lavage et ne déteignant pas ; il est recommandé pour la teinture du coton ainsi que des tissus mi-laine. Pour employer ce colorant sur coton on le teint dans un bain renfermant outre la matière colorante, 10 à 20 % de sel marin et 2 % de carbonate de soude, on entre au bouillon que l'on maintient un quart d'heure, on enlève la vapeur et on laisse tirer pendant trois quart d'heure. On lave à fond et on traite dans un bain froid de 8 % d'acide chlorhydrique et 2,5 % de nitrite de soude pendant une demie heure, on rince et on introduit dans le bain froid renfermant 2 % de développateur A où on le laisse pendant une demi-heure.

Le *Brun Catigène 4R* se distingue de la marque plus ancienne 2R par une nuance plus rougeâtre ; c'est un colorant pour coton que l'on peut employer directement ou avec traitement subséquent au bichromate. On peut l'employer seul ou en mélange pour nuancer et l'on obtient des teintures qui résistent bien au lavage et à la lumière. On teint en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel marin. Pour le traitement subséquent on fait bouillir une demi heure dans un bain renfermant 1 à 3 % de bichromate de potasse, 1 à 3 % de sulfate de cuivre et 2 à 5 % d'acide acétique. Les teintures ainsi traitées sont sensiblement plus jaunes que les teintures directes et elles seront utilisées spécialement dans le cas où l'on demande une bonne solidité à l'ébullition.

Le *Bleu foncé Katigène R extra* est un nouveau colorant au soufre qui se prête bien à la teinture à froid et qui égalise bien. Il n'est pas nécessaire de soumettre la teinture au vaporisage car ce colorant employé à froid fournit des nuances bleues très pures et très fleuries douées d'une bonne solidité aux divers agents. Cette couleur sera donc employée avec avantage là où la nuance rougeâtre et la vivacité des autres bleus katigènes directs n'est pas suffisante et où un vaporisage n'est pas possible pour une raison quelconque.

En recommandant ce produit, les fabricants attirent de nouveau l'attention de leur clientèle sur le procédé de teinture à froid des couleurs katigènes. Cette méthode a sur les autres procédés, outre l'avantage d'économiser la vapeur, celui d'une manipulation facile et d'une oxydation plus lente grâce à laquelle on obtient plus facilement des nuances égales.

Sous le nom de *Chromocyanine G, R et T* les *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°* offrent trois nouveaux colorants pour laine qui possèdent la qualité d'être peu influencés par l'acide chromique, aussi les teintures soumises au chromatage ne sont pas sensiblement différentes de celles qui sont obtenues en bain de chrome ce qui les distingue à ce point de vue du bleu diamant et du carmin au chrome, qui ne peuvent être employés que dans le cas du chromatage après teinture. Les chromocyanines se prêtent bien à la teinture des pièces, de la laine peignée, etc. La marque G fournit un bleu marine à reflet vert, la marque R un bleu foncé à reflet rouge.

Lorsqu'on teint en un seul bain on entre à 60° environ dans un bain additionné de 3 % d'acide acétique à 10 % de sel de Glauber, on monte lentement à l'ébullition, on fait bouillir 30 à 45 minutes puis on ajoute 5 à 8 % de préparation au bitartrate ou 2 à 2,5 % d'acide sulfurique en plusieurs fois. Lorsque le bain est épuisé on le refroidit à 80° puis on introduit environ 50 % de bichromate de potasse du poids du colorant employé et on fait bouillir 30 à 40 minutes.

Si l'on teint en deux bains on mordance comme d'habitude puis on teint en bain additionné de 2 à 4 % d'acide acétique et 3 à 5 % de préparation au bitartrate.

Le *Bleu Cachemire TG extra* est un colorant pour laine qui se distingue par sa grande richesse et une bonne égalisation ; il fournit en bain acide un bleu foncé d'une bonne solidité à la lumière et aux alcalis. On teint avec ce produit à l'ébullition en bain additionné de 10 à 20 % de sel de Glauber et 10 à 15 % de préparation au bitartrate. Combiné au violet acide il donne un bleu marine très pur et résistant bien au frottement.

Les *Noirs Cachemires 3BN* et *TN* sont deux nouveaux colorants pour laine qui égalisent bien et donnent en bain franchement acide des nuances fleuries et pures, résistant bien à la lumière, aux acides et aux alcalis. La marque 3BN est de la nuance du bois de campêche, la marque TN est plus foncée et couvre mieux, les nuances ne changent pas à la lumière artificielle. Ces noirs sont recommandés pour la teinture des étoffes pour dames comme le cachemire, la mousseline, etc.

On teint en bain additionné de 20 % de sel de Glauber et de 10 à 15 % de préparation au tartrate en faisant bouillir une à une heure et demie.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* fournissent à leur clientèle une nouvelle marque de noir pour laine sous le nom de *Noir acide au chrome TC*. Ce colorant est recommandé pour la teinture de la marchandise en pièces avec effet de coton dans les cas où les anciennes marques de noir au chrome sont trop chères et qu'une solidité complète à la transpiration est exigée. On peut aussi l'employer pour teindre la laine peignée, la laine en bourre et la laine en fils. On teint la laine en pièce en bain additionné de 10 % de sel de Glauber et 3 % d'acide acétique à 60°, on monte lentement à l'ébullition qu'on maintient une demi heure à trois quart d'heure puis on ajoute 2,5 % d'acide sulfurique en deux fois. Lorsque le bain est épuisé on

traite à l'ébullition avec 1 à 1,5 % de bichromate de potasse. Pour la laine peignée, laine en bourre ou laine filée teinte sur appareils, on ajoute des quantités moindres d'acide acétique et d'acide sulfurique ; 2 % d'acide acétique et 1 à 1,5 % d'acide sulfurique doivent suffire dans la plupart des cas. Le colorant en question n'est pas sensible envers le cuivre et le fer. Il égalise bien, la solidité aux alcalis et au lavage ainsi qu'au foulon est très bonne, il en est de même de la solidité au soufrage, à la transpiration et à la lumière.

Le *Noir Pluton SS* est un nouvelle marque de Noir Pluton qui est d'un bon rendement et fournit directement un noir très foncé, tirant sur le bleu ou des nuances grises d'une très bonne solidité à la lumière. On peut aussi le diazoter, ou traiter les teintures au bichromate de potasse.

On teint en bain additionné de 40 % de sel de Glauber et 2 % de carbonate de soude calciné pendant une heure.

En traitant après teinture avec du bichromate de potasse ou du formaldéhyde ou en diazotant et développant ensuite au développateur H on obtient des nuances qui résistent très bien au lavage. On teint par exemple dans un bain frais renfermant 2 % de formaldéhyde à 60° pendant 20 minutes ou avec 3 % de bichromate de potasse à 90-95° pendant une demie heure ; ou bien on diazote avec 10 % d'acide chlorhydrique et 3 % de nitrite de soude pendant une demi heure en bain froid et on développe avec 1,5 % de développateur H.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Rouge benzo solide FC	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre rouge	Rouge	Précipite	Précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu violet
Bleu cachemire TG extra	»	Poudre noire	Violet bleu	Rouge	Rougit légèrement	Rougit légèrement	Bleu et rouge
Noir cachemire 3 BN	»	»	Violet bleu	»	»	»	Violet bleu et rouge
TN	»	»	Violet rouge	»	»	»	»
Rouge solide Columbia F	Aktien Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin	Poudre rouge brun	Rouge	Précipite	Précipite	Pas de changement	Bleu violet
Noir paradiamine BB	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre noire	Violet bleu	Bleuit légèrement puis précipite	Bleuit légèrement, puis précipite	Bleuit légèrement puis précipite	Vert bleu

ESSAIS SUR LES VERNIS (II)

Par **M. A. Tixier.**

Dans le *Moniteur scientifique* de juin 1904, j'ai publié un premier mémoire sur les vernis.

Dans ce travail, j'ai formulé une loi dite loi des solvants limites, qui régit toute la technique des vernis et je me suis particulièrement attaché à l'étude des gommes, de leurs propriétés, de leur traitement et du rôle que joue ce traitement dans l'interprétation de la loi.

Dans le présent mémoire je vais développer à nouveau la théorie que j'ai émise en faisant intervenir des facteurs dont j'ai dit peu de choses l'an dernier.

Je parlerai en outre d'une nouvelle classe de vernis qui commencent à émouvoir les spécialistes, surtout à l'étranger, et qui sont appelés à jouer un rôle important tant à cause de leurs caractères spéciaux qu'à leur facilité de fabrication, je veux parler des vernis au terpinéol que je n'ai fait que citer pour mémoire dans mon premier travail.

Après les gommes et les résines un des plus importants facteurs de l'industrie des vernis est l'huile de lin.

Je poursuis depuis plusieurs années sur cette huile des recherches qui feront l'objet d'un mémoire spécial, mais les conclusions que je puis déjà tirer des essais faits sont assez importantes pour prendre place dès maintenant dans la discussion de la loi des solvants limites.

L'huile de lin présente en général les caractères suivants variant peu avec l'origine.

Densité	0,930 à 0,935	(Huile mêlée de 50 $^0/_0$ minérale) (olive = unité)	0
Pouvoir rotatoire	0	Acidité 3 à 6 milligrammes KOH (potasse) pour 1 d'huile	0
Indice de réfraction $n_{D_{15}}$ . . .	1,48100 à 1,48285	Indice de saponification	180 à 191
Indice d'iode	156 à 158		
Echauffement sulfurique Maumené.	2,9 à 3,2		

Elle est constituée par un glycéride complexe dans lequel paraissent exister des doubles liaisons faciles à modifier par simple addition, des groupes aldéhydiques, carbonyliques ou lactoniques.

C'est à cette réunion de fonctions diverses que l'huile de lin doit les remarquables propriétés dont l'industrie tire parti sous les modes les plus variés.

Dans ses nombreuses applications l'huile de lin subit les traitements les plus divers ; or, tous ces traitements peuvent se ramener à la production simultanée de deux phénomènes simples.

1° Le phénomène de condensation.

2° Le phénomène d'oxydation.

Condensation. — Chauffée à l'abri de l'air à des températures qui peuvent varier depuis 100° jusqu'à 360°, l'huile de lin n'éprouve aucune perte de poids, elle ne dégage rien, si ce n'est quelques traces d'eau qui la font crépiter au début, sa densité augmente, elle peut même dépasser 1, sa consistance croît et peut aller jusqu'à la solidification, l'acidité et l'indice de saponification ne varient que très peu, l'huile éprouve une condensation interne qui résulte de nouveaux groupements dus vraisemblablement à la réaction des fonctions aldéhydiques sur les chaînons hydrocarbonés voisins. Ce phénomène est comparable à la polymérisation des aldéhydes, par exemple, à la formation de l'aldol.

Oxydation. — Soumise à l'action des agents oxydants, la molécule du glycéride de l'huile de lin est rompue, elle se scinde nettement en composés acides très solubles dans l'alcool et en composés neutres peu solubles, la densité croît ainsi que la consistance, l'acidité et l'indice de saponification augmentent, il se forme de l'eau, du gaz carbonique des dérivés acétoniques divers parmi lesquels l'acétone ordinaire facile à reconnaître par sa transformation en iodoforme.

Cette action des agents d'oxydation rappelle ce qui se passe dans l'oxydation des acétones dont la molécule est toujours brisée dans le voisinage d'un carbonyle.

L'oxydation de l'huile de lin peut être produite, soit à froid, soit à chaud, soit par des oxydants énergiques, soit par l'action de l'air seul ou en présence des siccatifs qui jouent le rôle de véritables ferments minéraux.

Aussitôt que l'on fait intervenir une température un peu élevée pendant l'oxydation de l'huile de lin, ce phénomène se complique de celui de la condensation.

Il en résulte que tous les traitements que l'on fait subir à l'huile de lin dans l'industrie sont des combinaisons de ces deux phénomènes, combinaisons qui peuvent varier à l'infini.

Ces deux actions de condensation et d'oxydation poussées à outrance aboutissent toutes deux à la solidification de l'huile de lin et à sa transformation en linoxine.

Il est facile de prévoir, d'après ce qui vient d'être dit, que les linoxines obtenues dans les deux cas sont des produits très différents.

Nous aurons, d'une part, une linoxine de condensation, d'autre part, une linoxine d'oxydation et entre les deux une infinité de linoxines mixtes dont les caractères dépendront de la nature du traitement subi par l'huile de lin.

Je reviendrai avec quelques détails sur ces produits quand je traiterai spécialement l'huile de

lin, pour le moment je vais signaler les caractères qui, dans le cas de la fabrication des vernis, les différencient considérablement.

La linoxine de condensation pure préparée hors de toute intervention oxydante est peu acide, très adhésive, collante, peu siccative, pâle, elle possède une odeur empyreumatique spéciale, elle présente un certain dichroïsme jaune vert, est peu soluble dans l'alcool et offre une assez grande résistance aux agents chimiques, particulièrement aux alcalis.

L'huile soumise au traitement qui la produit, c'est-à-dire le chauffage en vase clos, prend dans l'industrie les noms de laque, huile forte, standolie, mordant, caoutchouc des huiles suivant la consistance. Mais le caractère le plus remarquable de ces produits, c'est leur faible miscibilité aux gommes qu'on peut traduire par cette règle technique.

Les copals prennent d'autant moins l'huile de lin que celle-ci est plus condensée.

Par contre, la linoxine de condensation s'allie facilement avec les hydrocarbures, huiles minérales et de résine neutre.

La linoxine d'oxydation pure obtenue par l'oxydation à basse température de l'huile de lin crue est presque incolore sans dichroïsme, acide, siccative, peu adhésive, susceptible de se détacher en pellicules souples des supports sur lesquels elle s'est formée, elle a une odeur faible spéciale, un peu rance, qui n'a aucun rapport avec celle du produit de condensation, son indice de saponification est considérable, elle cède facilement à l'alcool une notable proportion de sa substance acide, elle se saponifie facilement. Enfin, elle est miscible aux gommes en toutes proportions, ce qu'on traduit par la deuxième règle technique suivante.

Les gommes prennent d'autant plus l'huile de lin que celle-ci est plus oxydée.

Par contre, la linoxine d'oxydation présente une incompatibilité remarquable pour les hydrocarbures fixes, à l'inverse de la linoxine de condensation, nous verrons plus loin la conséquence très importante de ce détail.

Nous résumons dans le schéma suivant les divers traitements de l'huile de lin et leurs conséquences.

Huile de lin	Condensée par la chaleur	Non miscible aux copals Miscible aux hydrocarbures
	Huiles mixtes — Condensées et oxydées	Miscibilité variable avec les copals et les hydrocarbures
	Oxydée	Miscible aux copals Incompatible avec les hydrocarbures

En définitive, les copals prennent une quantité d'huile de lin directement proportionnelle à son degré d'oxydation et inversement proportionnelle à son degré de polymérisation.

Comme exemple, je rappellerai le cas cité dans mon premier mémoire d'une gomme brésil ayant subi la première phase de la fusion et qui prenait les quantités suivantes d'insolvants avant formation de trouble pour 100 de gomme.

Essence de térébenthine	270	Huile de lin condensée	28
Huile de lin crue à froid	66	Huile de lin oxydée à froid	138
Huile de lin chauffée à 200°	150		

Chauffée à l'abri de l'air, comme je l'ai déjà dit, l'huile de lin se décolore et ne varie pas de poids.

Oxydée par un courant d'air à basse température, elle se décolore également et subit une augmentation de poids qui, à la dessiccation complète en couche mince, peut atteindre 17 %.

Dans l'oxydation à basse température l'huile de lin conserve en solution la plupart des dérivés même gazeux qui se produisent, si on la chauffe, ceux-ci se dégagent par ordre de volatilité en faisant mousser l'huile même sous une faible élévation de température, en même temps l'huile brunit.

Par le chauffage de l'huile de lin au contact de l'air suivant les conditions du travail, il y a gain, constance ou perte de poids et les produits obtenus sont toujours plus foncés que ceux préparés par chauffage en vase clos.

L'attitude de ces produits à l'égard des gommes dépend évidemment des parts prises par les deux phénomènes d'oxydation et de condensation.

Sortes de vernis. — Ce que nous venons de dire de l'huile de lin nous fournit les éléments d'une critique judicieuse des divers procédés de fabrication des vernis.

Deux méthodes principales sont en présence :

1° La méthode anglaise que j'appellerai encore méthode des capitaux pondérés.

2° La méthode française ou continentale, par antithèse, ou méthode des capitaux pressés.

Je n'ai jamais vu travailler les Anglais, mais les industriels que je connais qui sont allés en Angleterre ou qui ont fait venir chez eux des ouvriers anglais sont unanimes à dire que les fabricants d'Outre-Manche emploient l'huile de lin crue dans la préparation de leurs vernis, en outre, j'ai maintes fois entendu dire que, détestables quand ils sont récents, les vernis anglais acquièrent toutes leurs qualités en vieillissant.

C'est contre la torpeur de capitaux que nécessite ce vieillissement que s'élève la méthode française qui consiste à employer des huiles dites fortes, corsées par chauffage.

Or, si nous comparons les deux méthodes, nous voyons d'après ce que nous avons dit de l'huile de lin que les Anglais sont dans la logique en procédant comme ils le font.

En vertu de la loi des solvants limites, l'emploi de l'huile crue au lieu d'huile polymérisée nécessite une cuisson bien moindre de la gomme, c'est-à-dire une valeur de S dans l'application de la loi bien plus faible ; or, l'expérience montre que pour une même teneur en huile un vernis est d'autant meilleur que la gomme est moins cuite. Le même vernis fait par la méthode française nécessitera pour une teneur équivalente d'huile de condensation une cuisson bien plus prononcée de la gomme.

Il est vrai qu'une fois terminé le vernis français est volontiers apte à l'emploi immédiat, tandis que le vernis anglais manque de corps, il ne se corrige de ce défaut que par l'âge qui amène par oxydation la consistance nécessaire à l'huile.

Ce vieillissement qui doit se produire en réservoir avec accès d'air présente d'ailleurs de multiples avantages, car l'oxydation porte non seulement sur l'huile mais aussi sur la gomme et sur l'essence. Ce phénomène d'amélioration spontanée est d'ailleurs plus rapide qu'on est porté à le supposer par suite de la formation d'ozone qui accompagne toujours l'oxydation de l'essence de térébenthine.

En somme, sans parti pris, du seul fait de l'observation des phénomènes qui s'accomplissent, on peut dire que la réputation des vernis anglais fabriqués comme il vient d'être dit n'est pas usurpée et, de fait, les études comparatives que j'ai faites de vernis similaires français et anglais étaient tout à l'avantage de ces derniers, les enduits français n'étaient plus qu'à l'état de souvenirs que les autres faisaient encore belle figure.

Entre les méthodes anglaise et française nous pouvons instituer une méthode mixte consistant à employer des huiles partiellement oxydées avec ou sans polymérisation.

Pour ces vernis, le degré de cuisson nécessaire de la gomme sera en raison directe de la polymérisation de l'huile et en raison inverse de son oxydation.

Voyons maintenant quelle répercussion le traitement des huiles a sur celui des gommes et quelles en sont les conséquences.

Lorsque la première phase de la cuisson d'une gomme est accomplie, phase qui aboutit à la simple liquéfaction avec une perte de poids relativement faible due au départ d'essences, de dérivés acétoniques et d'eau acide, cette gomme ne permet de faire que des vernis relativement pauvres en insolvants fixes ou volatils et particulièrement des vernis peu gras.

Pour augmenter la quantité d'huile susceptible d'être incorporée à la gomme, il faut augmenter le solvant S par dépolymérisation de celle-ci au moyen d'une surcuisson qui sera d'autant plus énergique que l'huile prévue sera plus condensée et moins oxydée ; or, cette surcuisson a pour conséquence immédiate une perte d'oxygène de la gomme avec formation d'hydrocarbures.

Ces derniers diminuent toujours la qualité d'une gomme fondue et on peut poser comme principe que la qualité d'un vernis formé par une gomme est en raison directe de l'intégrité de l'oxygène de cette gomme.

Tandis que les vernis aux gommes en nature ou peu cuites finissent souvent en s'éteignant sans craquelures ou avec des lézardes très fines et même quelquefois avec des dépressions ayant l'apparence de craquelures qui n'atteignent même pas le fond de la couche d'enduit, au fur et à mesure qu'augmente la cuisson de la gomme, les lézardes s'accentuent, deviennent plus profondes et plus larges.

L'étude des huiles fournies par la distillation des copals vient aussi appuyer ces conclusions.

Ces huiles donnent, comme je l'ai dit dans mon premier mémoire, des enduits très brillants et très lisses. Si elles ont été préparées par distillation rapide des gommes dans le vide, elles sont riches en oxygène et les enduits qu'elles donnent exposés à l'extérieur se plissent en vieillissant sans se craqueler ou avec des gerçures insignifiantes.

Les huiles obtenues par distillation lente des gommes à la pression normale, notablement appauvries en oxygène et riches en carbures, donnent des enduits qui se lézardent rapidement en craquelures énormes qui, sous l'action activante de siccatifs, peuvent atteindre 4 à 5 millimètres de largeur.

On comprend que, malgré la bonne volonté de la linoxine, quand ces actions se produisent au sens d'un enduit la durée du vernis s'en ressent forcément.

La cuisson immodérée des gommes peut avoir une autre grave conséquence à laquelle j'ai fait allusion plus haut en parlant de la linoxine d'oxydation. C'est de donner des vernis *imaginaires repoussant au gras*.

Le repoussage au gras est le défaut des vernis qui, en séchant, suent et ne peuvent subir le polissage, tous les traités des vernis indiquent comme cause de cette maladie grave : « Excès d'huile ».

Il suffit pour retorquer cet argument de faire observer que l'huile de lin pure sèche sans repousser au gras, la cause est donc ailleurs.

Le repoussage au gras prévu par la loi des solvants limites est dû uniquement à la présence d'hydrocarbures peu volatils dans le vernis.

Comme nous l'avons vu plus haut, tandis que les copals en nature ou fondus avec soin, c'est-à-dire avec ménagement de l'oxygène se dissolvent en toute proportion dans la linoxine d'oxyda-

tion, les hydrocarbures fixés qui se mêlent volontiers à l'huile de lin polymérisée sont très peu solubles dans la linoxine d'oxydation.

Il en résulte que le vieillissement et le séchage d'un vernis qui sont le résultat de l'oxydation tendent à une assimilation plus profonde des éléments oxygénés de la gomme et, au contraire, à une séparation des éléments hydrocarbonés.

Il est facile de vérifier ce fait par l'étude de mélanges titrés d'huiles minérales et d'huiles de lin, soit crue siccativée, soit corsée par chauffage, soit corsée par oxydation.

On constate d'abord en faisant ces mélanges que possibles en toutes proportions avec l'huile de lin crue et l'huile polymérisée, il arrive une teneur pour l'huile oxydée où le mélange se trouble et l'huile oxydée se sépare partiellement, cette teneur varie nécessairement avec le degré d'oxydation de l'huile.

Si, maintenant, on fait des applications de ces mélanges et qu'on les laisse sécher, on constate qu'à partir d'une certaine teneur, qui varie avec le degré de condensation de l'huile de lin, il se produit du repoussage au gras, repoussage qui, malgré des essuyages fréquents, se poursuit au fur et à mesure de l'oxydation. Enfin, quand la proportion d'huile minérale atteint une certaine limite, non seulement l'enduit sue, mais il y a rupture de la solution de continuité de cet enduit qui n'offre plus aucune résistance, finalement même il a l'apparence d'une sorte de cristallisation de linoxine d'oxydation au sein de l'huile minérale.

Dans le repoussage au gras, l'exsudation de l'huile minérale est acide, car elle entraîne une partie des éléments acides peu siccatifs et solubles dans l'alcool de la linoxine.

Dans les vernis gras, les hydrocarbures peuvent provenir de deux origines, cuisson trop prolongée des gommes ou falsification de l'huile de lin par une huile minérale.

La guérison de ces vernis peut s'obtenir par addition d'huile de lin corsée par chauffage, laquelle modifie la linoxine du vernis sec dans un sens plus favorable à l'assimilation des hydrocarbures fixes.

Les hydrocarbures dans les vernis sont toujours des facteurs de faiblesse et d'altération prématurée des enduits.

Vernis imaginaires à l'huile d'Elœococca. — A côté des vernis imaginaires repoussant au gras, il convient de placer les vernis imaginaires à l'huile d'Elœococca qui, eux, repoussent à sec, au mat et même à la cristallisation par suite de la siccativité très prononcée de cette huile et de ses caractères spéciaux.

Par la façon dont elle se comporte dans les vernis, en présence de la loi des solvants limites l'huile d'Elœococca ou l'huile de bois de Chine est tout à fait assimilable aux hydrocarbures fixes.

Assez miscible avec la linoxine de condensation, elle est peu soluble dans celle d'oxydation, il en résulte une certaine incompatibilité entre les copals et l'huile d'Elœococca.

Aussi la préparation des vernis imparfaits à l'huile d'Elœococca est-elle bien plus difficile et plus délicate que celle des vernis parfaits à résines très solubles.

Ces faits intéressants expliquent les nombreux échecs des fabricants qui ont tenté d'introduire sans précaution cette huile dans leur industrie.

Un dernier mot à propos des méthodes française et anglaise. Dans la méthode anglaise à l'huile crue le repoussage au gras ne pourra être qu'un fait de falsification de l'huile de lin, mais jamais un fait de fabrication. C'est aussi à la cuisson modérée des gommes que les vernis anglais doivent leur odeur spéciale assez recherchée qui est le fait des gommes et non de l'emploi d'essences exotiques, américaines ou autres comme on le prétend. J'ai retrouvé cette odeur dans la plupart des vernis de cette nature que j'ai préparés sans choix d'essence et particulièrement dans les vernis au terpinéol dont je vais parler maintenant.

Vernis au terpinéol (1). — Le terpinéol peut intervenir dans la fabrication des vernis de deux façons :

1° Comme solvant direct ; 2° Comme agent de dépolymérisation.

Dans le premier mémoire que nous avons publié l'an dernier, nous avions classé les vernis dans un tableau que nous reproduisons ci-dessous :

		Volatils		à l'alcool
Vernis	Parfaits C + S			à l'éther
	Imparfaits C + S + I			à la benzine
		Demi fixes	gras	à l'essence
			non gras	etc.

Pour réserver aux vernis terpinéoliques la place à laquelle ils ont droit, nous modifierons ce tableau de la façon suivante :

Vernis	Parfaits C + S			Volatils		à l'alcool
	Imparfaits C + S + I	Ordinaires	à dépolymérisation			à l'éther
		Terpinéolique				à la benzine
			à gommes nature	1/2 fixes	gras	à l'essence
					non gras	etc.

(1) L'emploi du terpinéol dans la fabrication des vernis est breveté en France et à l'étranger.

Dans les vernis terpinéoliques aux gommes naturelles, les gommes sont simplement dissoutes dans le terpinéol ou un mélange convenable de terpinéol et d'insolvant volatil on fixe, préparé suivant la loi des solvants limites.

Dans les vernis terpinéoliques à dépolymérisation la gomme est dissoute dans le terpinéol et cette dissolution est portée à une température convenable en vase clos, ce qui provoque sans perte une dépolymérisation que l'on peut régler à volonté suivant le but à atteindre et la nature des insolvants à introduire dans le vernis.

Cette façon d'opérer permet de ménager d'une manière parfaite l'oxygène de la gomme et d'opérer sur de grandes quantités de matières à la fois.

Dissolution des gommes dans le terpinéol. — La façon dont s'effectue cette dissolution varie beaucoup suivant la nature de la gomme, les gommes tendres et demi-dures se dissolvent en général avec la plus grande facilité, soit à froid, soit en chauffant modérément, en employant le terpinéol, soit pur, soit mélangé préalablement à une partie ou à la totalité de l'insolvant volatil qui doit entrer dans la composition du vernis, alcool, essence de térébenthine, benzine, essence minérale, etc.

En général, il suffit de broyer grossièrement ces gommes pour faciliter leur dissolution.

Certaines gommes demi-dures et les gommes dures se dissolvent plus difficilement, il est avantageux de pulvériser finement ces gommes au préalable et de chauffer en vase clos. Vers 210-220° la dissolution s'effectue rapidement sous une pression très faible si on emploie le terpinéol pur qui bout à 218° ou avec la pression correspondant à la tension de vapeur à cette température de l'insolvant si on emploie du terpinéol dilué.

La proportion de terpinéol à employer varie suivant le but à atteindre et surtout la nature de la gomme et de l'huile à ajouter, on peut employer depuis 20 % jusqu'au double du poids de la gomme en diluant plus ou moins d'insolvant volatil.

Les solutions terpinéoliques des copals sont d'autant plus corsées que la gomme est plus dure et que la proportion de terpinéol est plus faible, on les fluidifie au degré convenable pour l'emploi par l'addition d'insolvants ou de terpinéol.

La valeur fluidifiante des insolvants varie beaucoup suivant leur nature.

Ils se rangeraient ainsi par ordre de puissance fluidifiante, alcool, benzine, essence minérale, essence de térébenthine.

Les plus fluidifiants sont ceux formant les solvants limites les plus pauvres en terpinéol.

Employés en excès sans respect de la loi des solvants limites, tous les insolvants précipitent les gommes, néanmoins les vernis de cette nature supportent toujours au besoin une dilution faite avec précaution, soit avec un insolvant pur, soit avec un mélange convenable d'insolvant et de terpinéol.

Pour la préparation des vernis gras aux copals nature, il est difficile d'employer l'huile corsée par chauffage qui n'est admise qu'en très faible proportion par les gommes nature, l'huile crue est préférable et mieux encore l'huile oxydée.

En séchant, les vernis terpinéoliques retiennent toujours une forte proportion de terpinéol qui se résinifie, comme le montrent les expériences suivantes faites avec des solutions terpinéoliques de gommes diverses dans un dissolvant renfermant 72 % de terpinéol.

Les enduits secs donnés par ces solutions offraient les compositions suivantes pour 100 d'enduit.

Après trois mois d'exposition à l'extérieur ces enduits n'avaient éprouvé que des variations de poids insignifiantes plutôt même en augmentation.

Il ne faut donc pas assimiler les vernis au terpinéol aux vernis ordinaires, un vernis terpinéolique relativement pauvre en gomme peut néanmoins donner un vernis très nourri, la présence du terpinéol équivalant à celle d'une certaine proportion de gomme.

Solution de gomme	Enduit formé %		Solution de gomme	Enduit formé %	
	Gomme réelle	Excédent dû au Terpinéol et à l'essence résinifiés		Gomme réelle	Excédent dû au Terpinéol et à l'essence résinifiés
Zanzibar à 20 % . .	48,80	51,2	Benguela à 33 % .	56,42	43,58
Kauri à 33 » . .	63,47	36,53	Brésil à 25 » .	55,56	44,44
Kauri à 33 » . .	67,35	32,65	Angola à 33 » .	62,27	37,73
Madagascar à 25 » . .	47,62	52,28	Guyanne à 33 » .	67,35	32,65
Manille à 33 » . .	58,41	41,59	Sierra Leone à 25 » .	56,18	43,82

Dépolymérisation terpinéolique des gommes. — Lorsqu'on chauffe en vase clos entre 230 et 300° les solutions terpinéoliques des copals, on constate que la fluidité de ces solutions refroidies augmente, avec l'intensité et la durée du chauffage, en même temps elles peuvent recevoir une quantité d'insolvants, essences ou huiles de plus en plus grandes, cela est dû à la dépolymérisation qui se produit au sein de la solution, dépolymérisation qui augmente S et diminue C.

Ce phénomène s'effectue sans perte de poids ou avec la séparation d'une quantité d'eau insi-

gnifiante. Elle peut être réglée d'une façon presque mathématique en vue de la préparation d'un vernis donné. Il suffit de faire des prélèvements en cours de travail et de vérifier l'action des insolvants sur ces prises d'essais.

La dépolymérisation peut d'ailleurs être poussée très loin et aboutir à l'admission d'huile de condensation et à la cessation de toute séparation par excès d'insolvant.

En évitant l'action de l'air pendant le travail on obtient des produits très pâles.

C'est d'ailleurs un principe fondamental pour obtenir de beaux produits d'éviter les influences oxydantes aux températures élevées.

La dépolymérisation terpinéolique des gommes peut être effectuée comme la dépolymérisation ignée en présence des huiles, mais alors elle demande beaucoup de précautions pour éviter une *prise en galette* difficile à réparer à cause des températures relativement basses de réaction et de la mauvaise conductibilité de la masse gommeuse séparée.

Siccativage des vernis. — Les siccatifs sur lesquels on a beaucoup parlé et sur lesquels il y a davantage à dire feront ultérieurement l'objet d'un mémoire spécial. Je vais pour le moment dire deux mots de leur tenue dans les vernis.

Le siccativage des vernis qui est une opération très simple dans le cas des vernis parfaits (C + S) devient délicate avec les vernis imparfaits (C + S + I) et particulièrement les vernis au terpinéol.

Cela tient à ce que les sels alcalino-terreux et terreux des acides copaliques sont en général peu solubles ou même insolubles dans tous les dissolvants y compris le terpinéol.

Cette insolubilité diminue avec la dépolymérisation de la gomme mais pour beaucoup de copals elle est presque absolue avec la gomme nature. Il en résulte que la cuisson avec un oxyde métallique ou l'addition d'une solution de savon métallique siccativante provoque un précipité de *copalate*, lent à froid, instantané à chaud qui trouble le vernis et rend illusoire le résultat cherché par suite de l'élimination dans le précipité de l'agent actif.

D'ailleurs, cette réaction plutôt gênante varie beaucoup avec la nature de la gomme.

Vernis pour le four. — On peut entendre par vernis pour le four tous ceux destinés à être séchés dans une enceinte portée à une température supérieure à la température ordinaire depuis 25-30° jusqu'à 150-200° et même au delà.

En principe, un vernis parfait peut toujours convenir pour le four, mais pour un vernis imparfait il est indispensable, pour qu'il ne devienne pas imaginaire au four, que le solvant soit moins volatil que l'insolvant ou que celui-ci se modifie durant le séchage de façon à ce que la loi des solvants limites soit toujours respectée, et qu'on ait toujours $\frac{s}{s+i} > k$ avec ou sans transformation des constituants de vernis sous l'influence de l'oxydation.

Ces considérations qui n'ont qu'une importance théorique dans le cas des vernis imparfaits ordinaires dont le solvant peu volatil est formé aux dépens de la gomme deviennent primordiales avec les vernis au terpinéol et particulièrement les vernis sans dépolymérisation.

Le terpinéol qui joue le rôle de solvant, soit intégralement si les gommes sont dissoutes en nature, soit partiellement s'il y a eu dépolymérisation, jouit d'une volatilité notable lorsque la température s'élève, il en résulte que pendant le séchage à l'étuve le vernis peut s'appauvrir assez rapidement en solvant pour que le rapport $\frac{s}{s+i}$ devienne inférieur à k nous aurons alors séparation de gomme au sein de l'enduit qui matera et perdra sa consistance.

D'un autre côté, l'oxydation durant le séchage et surtout sous l'influence des siccatifs tend à augmenter s aux dépens de i fixe qui est l'huile, puisque nous avons vu que gommes et huiles sont d'autant plus miscibles que ces dernières sont plus oxydées.

Nous avons donc deux actions contraires simultanées : diminution de s par volatilisation du solvant ; augmentation de s par oxydation de l'huile.

Le vernis reste réel tant qu'il y a au moins équilibre entre les deux phénomènes et il devient imaginaire dès que le premier l'emporte.

Aussi constate-t-on en étudiant les vernis au terpinéol que tel vernis réel à 40°C devient imaginaire à 60°C, que tel autre vernis imaginaire à 40° s'il n'est pas siccatif devient réel à cette même température après siccativage.

Conclusions. — L'introduction du terpinéol dans la fabrication des vernis modifie complètement la technique de cette industrie.

Outre la beauté des produits obtenus de nombreux avantages résident dans le mode de travail.

Suppression des pertes, des mauvaises odeurs, des dangers d'incendie, diminution des frais généraux et de main-d'œuvre.

Aussi, je prévois dans un avenir peu éloigné un rôle très important pour le terpinéol dans cette branche industrielle.

Et, en somme, je croirais volontiers que les formules perdues de vernis fameux reposaient sur un choix judicieux de gommes et l'emploi de dissolvants renfermant des dérivés oxygénés analogues au terpinéol.

L'ANALYSE DES TERRES ET L'INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ANALYTIQUES POUR LA FUMURE DE LA VIGNE

Par **M. A. Hubert**

L'analyse des terres dont beaucoup ont souvent voulu nier l'utilité donne cependant, entre les mains de celui qui comprend la portée des renseignements qu'elle fournit, des résultats plus qu'encourageants.

Il importe avant tout de s'entendre sur la façon d'exécuter les différents dosages que l'on entreprend, et là gît déjà une grosse difficulté. Chaque école à sa méthode. Heureusement qu'en France ces méthodes ont été unifiées, mais il ne suffit pas que dans notre pays il en soit ainsi : il est à souhaiter qu'il en advienne de même ailleurs, afin que l'on puisse profiter des *expériences* faites dans tous les pays.

Ces expériences ont, en effet, une importance extrême, et les résultats analytiques ont surtout pour but de démontrer que l'on se trouve dans des terrains identiques et que, pour un même genre de culture, il faut employer même fumure par exemple.

Mais si l'analyse d'un sol ne vient qu'après l'expérience, elle la suit de fort près, car l'expérience sans l'analyse est peu de chose; les résultats qu'elle donne ne peuvent se contrôler qu'au bout d'un laps de temps trop long, puisqu'il s'agit d'années.

Si l'unification des méthodes analytiques est indispensable, il est une autre question qui ne l'est pas moins : c'est la simplification de ces méthodes.

En effet, l'analyse des terres ne « rendra » que lorsque chaque propriétaire, le petit comme le grand, pourra pour une *somme minime* être *rapidement* fixé sur la valeur de sa terre, sur la meilleure fumure à lui appliquer. Dans les ouvrages : *Guide pratique pour l'analyse des terres* et : *La fumure intensive et rationnelle de la vigne*. M. Lagattu a rendu de signalés services à la viticulture en apportant son expérience et ses connaissances dans l'étude des terres et l'on ne saurait trop engager les chimistes que cette question intéresse à lire ces deux traités.

C'est cette question de l'analyse des terres que je désire condenser aujourd'hui dans les quelques lignes qui vont suivre.

Parmi les méthodes analytiques, j'ai choisi les plus simples et les plus rapides tout en restant dans les limites fixées par le Comité des stations agronomiques. Je veux dire par là que si la méthode décrite peu paraître parfois un peu différente de celle qui est officielle, elle conduit cependant à un résultat identique.

Je parlerai tout d'abord de l'échantillonnage des terres, puis de l'analyse mécanique, de l'analyse physico-chimique et enfin de l'analyse chimique. C'est l'étude raisonnée de ces trois éléments qui nous permettra d'obtenir le résultat cherché : l'établissement de la formule d'engrais. Une série de tableaux facilitera ce travail au chimiste qui se trouve en présence de chiffres sans grande signification au premier abord.

I. — Echantillonnage [1].

Les échantillons doivent se prélever au centre et près des bords de la vigne (cependant pas trop près); on mélange les différentes prises sur une toile de sac et on en prélève 2 ou 3 kilogrammes pour l'analyse.

Il va sans dire que si, à la vue, on constate des différences entre les divers échantillons prélevés, il ne faut mélanger que ceux qui paraissent de même nature. Logiquement, il serait toujours préférable d'analyser le sol et le sous-sol, mais puisque nous nous proposons de simplifier le plus possible, tout en tirant des conclusions pratiques de nos résultats analytiques, contentons-nous d'analyser le sol. Il suffira de signaler que le sous sol paraît : compact ou perméable, ou encore semblable au sol.

A chaque place on nettoie la surface à la pelle et l'on creuse une tranchée à parois verticales. On rejette la terre sur les côtés, de manière à mettre à découvert une fosse de 0,50 m. de côté et de 0,60 m. de profondeur.

Alors avec la bêche on découpe des tranches verticales de 0 à 35 centimètres pour constituer l'échantillon du sol.

On considère comme sous-sol la partie qui va de 35 à 60 centimètres.

On peut avantageusement éviter cette opération un peu longue en employant une sonde. Celle de Nyssens donne d'assez bons résultats, à la condition que le sol ne soit pas caillouteux.

(1) Les paragraphes I, II, III, IV et V avec quelques légères modifications sont pris dans : *Analyse des matières agricoles*, par A. Hubert (Librairie veuve Dunod, Paris).

II. — Analyse

L'analyse élémentaire d'un sol comprend les déterminations suivantes :

ANALYSE MÉCANIQUE

Humidité	pour mille de terre totale
Cailloux	» » »
Terre fine	» » »

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

Sable grossier (calcaire et siliceux) . . .	pour mille de terre fine sèche
Sable fin (calcaire et siliceux)	» » »
Calcaire	» » »
Silice et silicates	» » »
Argile	» » »

ANALYSE CHIMIQUE

Azote	pour mille de terre totale sèche
Acide phosphorique	» » »
Potasse	» » »

III. — Analyse mécanique

L'échantillon livré au laboratoire est pesé, puis passé dans un tamis ayant 100 trous au centimètre carré. On place alors le tamis qui contient tous les cailloux sous un robinet d'eau, de façon à entraîner toute la partie terreuse. On les brasse à la main de temps à autre pour faciliter le lavage.

Lorsque les cailloux sont bien nets on les laisse sécher à l'air, puis on les pèse. On calcule combien ils représentent de grammes pour 1 000 grammes de terre totale et on a ainsi le lot : *cailloux*.

100 grammes de terre tamisée sont desséchés à l'étuve à 120° puis pesés à nouveau. La différence de poids rapportée au poids de la terre fine humide contenue dans 1 000 grammes de terre totale donne le chiffre : *humidité*.

Si du poids de terre fine humide on retranche celui de l'humidité, on obtient le lot : *terre fine*.

IV. — Analyse physico-chimique

Sable grossier. — On introduit 10 grammes de terre fine dans une capsule de porcelaine tarée de 10 centimètres de diamètre. On humecte avec un peu d'eau de façon à en faire une pâte. D'autre part, on remplit d'eau une éprouvette graduée de 250 centimètres cubes.

On ajoute environ 20 centimètres cubes d'eau sur la terre, on délaie avec le doigt, on laisse déposer 10 secondes, on décante dans un verre à expérience de 500 centimètres cubes. On répète l'addition d'eau, le délayage et la décantation jusqu'à ce que toute l'eau de l'éprouvette ait été employée.

On dessèche alors la capsule à 100° et on pèse.

On a ainsi le *sable grossier*.

On verse sur ce sable grossier 25 centimètres cubes d'eau, puis goutte à goutte de l'acide azotique jusqu'à cessation d'effervescence, en ayant soin d'agiter constamment avec une baguette de verre. Après digestion d'une heure, on décante sur un filtre sans pli en laissant autant que possible le résidu insoluble dans la capsule. On lave capsule et filtre jusqu'à neutralité.

On crève alors le filtre, on détache au moyen d'une pissette les parcelles de sable qui ont été entraînées en les faisant retomber dans la capsule que l'on dessèche au bain-marie et que l'on pèse On obtient ainsi le *sable siliceux grossier* (silice et silicates) et par différence le *sable calcaire grossier*.

Sable fin. — On ajoute goutte à goutte de l'acide azotique dans le verre qui contient les 500 centimètres cubes de liquide décanté provenant du lavage du sable grossier, on remue constamment et on interrompt l'addition d'acide lorsque l'effervescence a cessé de se produire.

Au bout d'une heure de digestion on filtre sur un filtre sans pli de 12 centimètres de diamètre, on lave vase et filtre, puis sans laisser au filtre le temps de se dessécher, on le crève et avec la pissette on fait tomber toutes les matières qui y adhèrent dans un becher de 200 centimètres cubes.

On ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque, on laisse déposer 24 heures, on décante.

Le becher est alors rempli d'eau, puis abandonné de nouveau pendant 24 heures, au bout des-

quelles on procède à une seconde décantation. Les additions d'eau et les décantations sont répétées deux fois dans les mêmes conditions (3 et 4 fois si la terre est très argileuse).

On dessèche le résidu en plaçant le becher dans une étuve à 120° et on le pèse. C'est le *sable fin siliceux.*

Le *sable fin calcaire* s'obtient en retranchant de 10 grammes (poids de la terre fine sur laquelle on opère) le poids du sable grossier, puis celui du sable fin siliceux, plus celui de l'argile.

On ne tient pas compte de la quantité d'humus généralement négligeable et toujours assez faible pour ne pas influencer les conclusions (sauf de rares exceptions).

Argile. — Les liquides ammoniacaux provenant des décantations faites sur le sable siliceux, sont réunis dans un becher, précipités dans 50 centimètres cubes d'une solution saturée de chlorure de potassium et enfin décantés, lorsque le liquide est limpide, c'est-à-dire au bout de 2 à 3 heures.

Le précipité est reçu sur un filtre taré, lavé, desséché à 110° et pesé.

Le poids obtenu est celui de l'*argile.*

Pour toutes ces déterminations il suffit, dans l'analyse mécanique d'une balance de Roberval pouvant peser 10 kilogrammes et pour l'analyse physico-chimique d'une balance ordinaire sensible au décigramme. Les pesées se font dans la capsule en porcelaine ou dans le becher qui ont servi aux décantations et qui sont tarés une fois pour toutes.

V. — Analyse chimique

Azote. — 5 grammes de terre fine sèche sont introduits dans un ballon de Kjehldahl de 250 centimètres cubes avec 2 à 3 grammes de sulfate de cuivre anhydre, 4 à 5 grammes de sulfate de potasse pulvérisé et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° Baumé.

On chauffe d'abord doucement, puis plus fort et enfin à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide soit incolore.

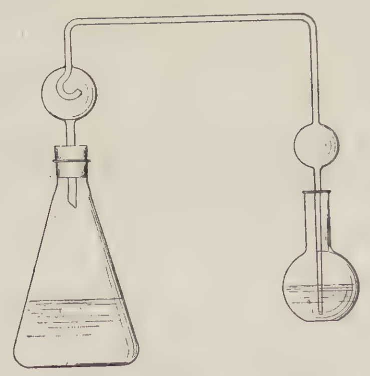


Fig. 1.

On laisse refroidir, puis on ajoute de l'eau distillée, et enfin on vide le contenu du ballon dans une fiole en cuivre d'un litre environ de capacité.

Cette fiole peut-être fermée par un gros bouchon de liège traversé par un tube deux fois recourbé construit suivant croquis ci-contre.

On rince deux ou trois fois le ballon de Kjehldahl à l'eau distillée en ajoutant les eaux de lavage au contenu de la fiole, puis 100 centimètres cubes de soude caustique ordinaire à 36° Baumé.

On ferme rapidement la fiole pour éviter des pertes d'ammoniaque et on distille pendant une demi-heure, en recevant les vapeurs dans un ballon contenant 25 centimètres cubes d'acide sulfurique décinormal. Il est absolument inutile de refroidir les vapeurs qui distillent, il suffit que l'extrémité du tube à dégagement effleure la surface du liquide.

On titre l'excès d'acide au moyen de soude décime (réactif : tournesol).

La différence donne la quantité d'azote contenue dans la terre fine. 1 centimètre cube de soude décinormale égale 0,0014 gr. d'azote.

Acide phosphorique. — On calcine 20 grammes de terre fine au rouge sombre, puis on les place dans une capsule de porcelaine de 15 centimètres de diamètre, on humecte avec un peu d'eau, on verse dessus de l'acide azotique par petites portions, jusqu'à cessation d'effervescence ; après quoi, on ajoute encore 20 centimètres cubes d'acide.

On chauffe au bain de sable pendant 5 heures, en recouvrant le tout d'un entonnoir pour éviter soit une évaporation trop rapide, soit une perte de matière par projection.

On laisse refroidir, puis on verse le tout dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes en lavant la capsule à deux ou trois reprises. On complète au trait, on mélange et on filtre.

50 centimètres cubes du liquide filtré sont réduits au tiers environ dans un bêcher de 100 centimètres cubes. On ajoute alors goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'un léger précipité commence à se former, puis 20 centimètres cubes d'azotate d'ammonium acide (solution à 60 °/₀ d'azotate d'ammonium additionnée de son volume d'acide azotique) et on chauffe. Lorsqu'on commence à apercevoir quelques petites bulles monter à la surface du liquide, on retire le becher du feu, on ajoute 5 centimètres cubes de molybdate d'ammonium (solution à 9 °/₀) en agitant vivement avec une baguette en verre.

Le précipité se dépose rapidement ; on essaie si une nouvelle addition de molybdate provoque la formatian d'un précipité. Dans ce cas, on en ajoute de nouveau 5 centimètres cubes sans ce-

pendant employer plus de 15 centimètres cubes en tout. On laisse déposer pendant quelques instants, puis on décante rapidement en filtrant sur un petit filtre sans pli ou mieux dans un creuset de Gooch monté sur une fiole à vide et garni dans le fond de deux ou trois rondelles de papier-filtre.

On lave ensuite deux fois le précipité et filtre avec l'acide azotique dilué (solution à 10 °/₀ en volume) puis une fois avec une solution d'azotate de potassium (solution à 3 °/₀) et enfin avec de l'eau, en ayant soin de laisser autant que possible la majeure partie du précipité dans le becher.

Lorsque le liquide qui sort du filtre est neutre, on introduit le filtre dans le bêcher ; on ajoute 10-20 ou 30 centimètres cubes de soude titrée (326,5 c. c. de soude normale ramenée à un litre) de façon à dissoudre complètement le phosphomolybdate d'ammonium ; on délaie le mieux possible le papier avec la baguette de verre, de façon à le réduire en bouillie ; on ajoute de l'eau distillée, 10 gouttes de phénolphtaléine et on titre l'excès de soude au moyen d'acide sulfurique titré (326,5 c. c. acide sulfurique normal ramenés à un litre).— 1 centimètre cube de soude titrée équivaut à 0,001 gr. d'acide phosphorique.

Potasse. — On concentre à feu nu 250 centimètres cubes du liquide préparé pour le dosage de l'acide phosphorique ; on introduit le liquide concentré dans une petite capsule de porcelaine et on évapore à sec au bain-marie. On ajoute alors un peu d'acide chlorhydrique, on évapore jusqu'à faible volume, puis on additionne de quelques gouttes de tétrachlorure de platine (solution à 40 °/₀). Ce produit doit être en excès.

On évapore à consistance sirupeuse et on ajoute 20 centimètres cubes d'alcool à 95° ; on recouvre le tout d'une petite cloche ou d'un verre de montre et on laisse en contact pendant deux heures.

Au bout de ce temps, on mélange avec une petite baguette de verre, on filtre, on lave à l'alcool à 95° jusqu'à ce que celui-ci coule absolument incolore.

On dissout le contenu du filtre à l'eau distillée chaude, on lave soigneusement le filtre. Le liquide filtré, suffisammment concentré dans un becher de 100 centimètres cubes, est additionné d'une solution de formiate de soude en continuant l'ébullition. Lorsque tout le platine est réduit, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour augmenter le volume de la mousse et l'empêcher de passer à travers le filtre.

On filtre alors sur un filtre sans pli, on lave à l'eau distillée chaude, et lorsque le liquide coule neutre, on calcine dans une capsule de platine tarée. 1 gramme de platine correspond à 0,4757 gr. de potasse.

VI. — Classification des terres, d'après leur composition physico-chimique

Nous possédons maintenant tous les éléments nécessaires pour déterminer la fumure qui convient à un sol cultivé en vigne; mais il importe d'abord d'établir une classification des terrains, car à chaque sorte correspondra une fumure spéciale que nous étudierons plus loin.

Le tableau ci-dessous nous donne les différentes dénominations que prennent les terres suivant leur teneur en sable grossier, sable fin et argile. Ces chiffres sont comme nous l'avons vu plus haut, évalués pour mille de terre fine sèche.

TABLEAU A

	Terre franche	Terre légère	Terre forte	Terre battante	Terre argileuse
Sable grossier.	600-700	700-1 000	600-0	0-200	0-200
Sable fin	200-300	0-200	300-900	700-1 000	600-800
Argile	60-100	0-70	100-400	0-50	150-400

Enfin suivant que les terres sont riches en silice, argile, calcaire ou cailloux, elles prennent les dénominations minéralogiques de : siliceuses, argileuses, calcaires ou graveleuses.

Voici les limites au-dessus desquelles ont peut leur attribuer l'une ou l'autre de ces dénominations :

TABLEAU B

Sable siliceux	500
Argile	100
Calcaire	10
Cailloux	400

Enfin une terre peut être à la fois siliceuse et calcaire par exemple. On la dénommera alors silico-calcaire ou calcaro-siliceuse suivant la prédominance de l'un ou de l'autre élément.

Si l'on trouve 600 °/₀₀ de silice et 50 °/₀₀ de calcaire elle sera dite : calcaro-siliceuse puisqu'elle renferme **5** fois le chiffre fixé comme limite inférieure ou calcaire et seulement **1 1/5** de celle qui a été établie comme limite inférieure à la silice.

VII. — Fumures

La fumure variera suivant la composition physico-chimique du sol. Les tableaux suivants donneront les doses d'azote, d'acide phosphorique et de potasse à ajouter par hectare et la forme sous laquelle les engrais doivent être employés.

Pour l'azote, suivant les indications de M. Lagattu, je donne les trois formes types qui permettent de l'utiliser à trois degrés de solubilité différents.

Il va sans dire que le propriétaire pourra remplacer le sang ou la corne par des engrais identiques comme rapidité d'assimilation.

Les chiffres indiquent des kilogrammes à l'hectare.

a) *Terres non calcaires*

TABLEAU C

	Terre franche			Terre légère			Terre forte et battante			Terre argileuse		
	fumure moyenne	fumure intensive	fumure très intensive	fumure moyenne	fumure intensive	fumure très intensive	fumure moyenne	fumure intensive	fumure très intensive	fumure moyenne	fumure intensive	fumure très intensive
Azote nitrique .	15	15	30	—	—	—	30	30	30	40	40	80
» sang . . .	20	25	40	10	20	20	30	40	60	20	40	40
» corne . . .	25	40	50	50	60	100	—	10	25	—	—	—
Potasse sulfate .	—	—	—	—	35	30	—	—	—	—	—	—
» carbonate	30	40	60	30	15	30	30	40	70	30	40	60
Acide phosphorique. Scories. .	120	150	200	120	150	200	120	150	200	120	150	200
Plâtre.	1000	1500	2000	1000	1500	2000	1000	1500	2000	1000	1500	2000

Dans le cas de grande richesse en potasse il faudra quand même employer la quantité indiquée de carbonate de potasse et diminuer légèrement l'azote ; l'année suivante on supprimera la potasse et l'on emploiera la quantité normale d'azote.

b) *Terres calcaires de* 0 *à* 30 °/₀₀ *de carbonate de chaux*

Alterner les fumures pour terres calcaires avec celles pour terrains non calcaires.

c) *Terres calcaires de* 30 *à* 300 °/₀₀ *de carbonate de chaux.*

TABLEAU D

	Terre franche			Terre légère			Terre forte et battante			Terre argileuse		
	fumure moyenne	fumure intensive	fumure très intensive	fumure moyenne	fumure intensive	fumure très intensive	fumure moyenne	fumure intensive	fumure très intensive	fumure moyenne	fumure intensive	fumure très intensive
Azote nitrique. .	12	13	25	—	—	—	28	28	50	35	40	60
» sang . . .	18	26	35	13	20	25	32	39	50	25	40	60
» corne . .	28	42	55	48	60	95	—	14	20	—	—	—
Potasse nitrate .	44	44	50	—	—	—	44	44	65	44	60	80
» carbonate	—	16	30	—	—	—	—	16	15	—	—	—
» sulfate .	—	—	—	40	60	80	—	—	—	—	—	—
Acide phosphorique. Superph. .	60	80	120	60	80	120	60	80	120	60	80	120
Plâtre.	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

d) *Terres calcaires au-dessus de* 300 °/₀₀ *de carbonate de chaux*

Mêmes formules que pour terres calcaires normales ; mais choisir pour l'azote les formes les moins riches en carbone ; pour la potasse n'employer que le sulfate et le nitrate et supprimer le plâtre.

e) *Exceptions*

Il existe certains terrains qu'il faut éviter de faire rentrer dans l'une des quatre classes qui précèdent. Ce sont les SABLES MÉDITERRANÉENS et les TERRES TRÈS CAILLOUTEUSES (renfermant de 500-1 000 de cailloux par kilogramme).

Sables méditérranéens. — Il convient de ne les fumer qu'avec des tourteaux et en prenant l'azote pour base, ajouter 60-80 ou 120 kilogrammes d'azote par hectare, suivant l'intensité de la fumure.

Ces terres contiennent peu d'acide phosphorique et de potasse, mais sous une forme très assimilable qui arrive constamment de la nappe d'eau sous-jacente, il est donc inutile d'en donner d'autre que la quantité amenée par les tourteaux.

Terres caillouteuses. — Employer des doses d'éléments nutritifs indiquées pour les « fumures moyennes » et cela même dans des terres ne contenant que 0 à 0,5 ‰ d'éléments fertilisants.

f) *Modifications à apporter suivant la composition chimique du sol*

TABLEAU E

Pour azote ou acide phosphorique		Pour potasse
de 0 à 0,5 ‰	Augmenter les doses de 2/3	de 0 à 1 %
de 0,5 à 1 ‰	Augmenter les doses de 1/3	de 1 à 2 ‰
de 1 à 1,5 ‰	Employer les doses indiquées	de 2 à 3 ‰
de 1,5 à 2 ‰	Diminuer les doses de 1/3	de 3 à 4 ‰
de 2 à 2,5 ‰	Diminuer les doses de 2/3	de 4 à 5 ‰

g) *Fumiers ou succédanés (marcs, balayures, etc.)*

Ce n'est guère une économie d'acheter du fumier ; mais si l'on en dispose chaque année d'une certaine quantité, on peut l'employer tous les 3 ans en diminuant cette année là les doses de la fumure ordinaire d'après la richesse du fumier dont on utilise 25 000 kilogrammes au moins par hectare. Il faut employer alors :

Dans une terre calcaire, légère ou franche : *fumier seul.*

Dans une terre calcaire mais forte : *fumier et plâtre.*

Dans une terre non calcaire, franche, légère ou forte : *fumier, plâtre et scories.*

h) *Application des engrais*

La FUMURE MOYENNE s'emploie pour les vignes de coteaux, les cépages de qualité et les vignes jeunes.

La FUMURE INTENSIVE sert pour les vignes de plaine.

La « fumure très intensive » est surtout utilisée en plaine lorsqu'il s'agit de culture sur cordons.

Les nitrates et les superphosphates doivent s'ajouter séparément pour éviter des pertes d'azote. Il en est de même des scories et du sulfate d'ammoniaque.

Le carbonate de potasse ne doit pas non plus se répandre en même temps que les superphosphates.

Enfin ces engrais s'appliquent en hiver, sauf les nitrates et le carbonate de potasse dont l'épandage se fait plus tard, au printemps.

VIII. — Interprétation des résultats analytiques

Pour terminer, il me paraît utile de donner un type d'analyse de terre avec la marche à suivre pour la détermination de la formule d'engrais qui lui convient.

BULLETIN D'ANALYSE

Echantillon terre, provenant de « La Villette X », commune de Bennague.
Remis par M. Salon.

ANALYSE MÉCANIQUE

Cailloux	32 ‰	de terre totale
Terre fine	903 »	»
Humidité	65 »	»

Analyse physico-chimique

Sable grossier	calcaire	77 °/₀₀	307 °/₀₀ de terre fine sèche
	siliceux	230 »	
Sable fin	calcaire	173 »	569 » »
	siliceux	396 »	
Calcaire			250 » »
Silice et silicates			626 » »
Argile			124 » »

Analyse chimique

Azote	0,89 °/₀₀ de terre totale sèche
Acide phosphorique	0,77 » »
Potasse	4,14 » »

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Analyse mécanique. — La petite quantité de cailloux, jointe à une teneur élevée en sable fin et argile doit donner un sol compact qu'il sera nécessaire de diviser.

Analyse physico-chimique. — Si nous reportons aux tables A et B nous voyons que les proportions d'argile, de sable grossier et de sable fin permettent de classer la terre : *Forte, calcaro-siliceuse.*

Cette donnée et une teneur en calcaire comprise entre 30 et 300 °/₀₀, nous indique que nous devons-nous reporter à la table D pour déterminer les engrais à employer.

La vigne est en pleine production et on désire lui donner une fumure intensive. Il convient d'ajouter par hectare :

Azote nitrique	28 kilogrammes
» du sang	39 »
» de la corne	14 »
Potasse du nitrate	44 »
Potasse du carbonate	16 »
Acide phosphorique du superphosphate	80 »

Analyse chimique. — Reportons-nous à la table E pour les modifications à apporter à la formule ci-dessus.

L'azote de notre terre se trouve compris entre 0,5 et 1 °/₀. Il faut donc augmenter les doses d'1/3.

Il en est de même pour l'acide phosphorique.

La potasse comprise entre 4 et 5 °/₀ nous autorise à diminuer les chiffres indiqués des 2/3.

La formule devient ainsi :

Azote nitrique	37 kilos par hectare
Azote du sang	52 »
Azote de la corne	18 »
Potasse du nitrate	14 »
Potasse du carbonate	10 »
Acide phosphorique du superphosphate	107 »

Ces quantités correspondent aux chiffres suivants, arrondis bien entendu :

Nitrate de soude (Azote 15-16 °/₀)	200 kilos par hectare
Sang desséché (Azote 12-13 °/₀)	450 »
Corne en copeaux ou frisons (Azote 12-13 °/₀)	150 »
Nitrate de potasse (Azote 12-13 °/₀ ; potasse 42-43 °/₀)	30 »
Carbonate de potasse (Potasse 60 °/₀)	20 »
Superphosphate minéral (Acide phosphorique 15 °/₀)	700 »

Ces chiffres sont pour une fumure annuelle.

Les notes succinctes qui précèdent n'ont aucune prétention ; elles sont simplement destinées à faciliter un peu la tâche des chimistes appelés à donner des conseils aux propriétaires. Si j'ai réussi je serai trop heureux.

LE FOUR ÉLECTRIQUE

SON ORIGINE, SES TRANSFORMATIONS ET SES APPLICATIONS

Par **M. Adolphe Minet**

(*Suite*) [1]

QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ ET ÉQUIVALENT ÉLECTROCHIMIQUE

On donne le nom d'*Equivalent chimique de l'électricité* Eq, à la quantité d'électricité Eq = 96 540 coulombs qui, d'après la loi de Faraday, libère une molécule-gramme d'un radical quelconque *pris avec une seule valence* et *équivalent électrochimique* d'un ion ou d'un radical, la quantité de l'un ou de l'autre mis en liberté par un coulomb.

Détermination de la valence des anions et cations. — Soient $M^m A^n{}_1$; $M^m A^n{}_2$, les formules chimiques des électrolytes où M représente l'élément électro-positif ou cation, d'atomicité impaire ou paire, A_1 l'élément électro-négatif ou anion d'atomicité impaire, A_2 l'anion d'atomicité paire.

La *valence de l'anion* est déterminée par son coefficient n, ou par le double de son coefficient, $2n$, suivant que l'élément qui le constitue est d'atomicité impaire ou paire.

La *valence du cation*, que son atomicité soit impaire ou paire est donnée par les rapports $\frac{n}{m}$ ou $\frac{2n}{m}$ suivant que l'atomicité de l'anion est impaire ou paire.

On peut, connaissant la valence ainsi déterminée, calculer le poids de l'un ou de l'autre de ces éléments mis en liberté par l'équivalent chimique de l'électricité, 96 540 coulombs ; ce poids est donné par la molécule-gramme des éléments, divisée par leur valence.

Soient : p_a ce poids relatif aux anions, p_c relatif aux cations, p_a et p_c seront donnés par les expressions $p_a = A_1{}^{\frac{1}{n}}$ ou $A_2{}^{\frac{1}{2n}}$, $p_c = M^{\frac{m}{n}}$ ou $M^{\frac{m}{2n}}$ suivant que dans la formule l'anion est d'atomicité impaire ou paire, M, A_1, A_2 représentant le poids atomique, en grammes, des ions.

On aura aussi pour les *équivalents électrochimiques* εq_a, εq_c des anions et cations.

$$\varepsilon q_c = \frac{A_1{}^{\frac{1}{n}}}{96\,540} \quad \text{ou} \quad \frac{A_2{}^{\frac{1}{2n}}}{96\,540};$$

$$\varepsilon q_c = \frac{M^{\frac{m}{n}}}{96\,540} \quad \text{ou} \quad \frac{M^{\frac{m}{2n}}}{96\,540}.$$

Dans l'industrie on rapporte généralement à un ampère-heure, (3 600 coulombs) la quantité des éléments mis en liberté par l'électrolyse, soient P_a P_c ces quantités : $P_a = \varepsilon q_n \times 3\,600$ et $P_c = \varepsilon q_c \times 3\,600$.

Tout ce que nous venons de dire s'applique aussi bien aux anions et cations constitués par un seul élément que par un groupe d'éléments ou radical.

Le tableau XV contient les équivalents électrochimiques des divers éléments correspondant à 96 540 coulombs, 1 coulomb (équivalents électrochimiques proprement dits) et 3 600 coulombs (ampères-heure).

Nous avons également indiqué dans ce tableau le *poids atomique légal* des mêmes éléments ; leur poids spécifique, ou poids de 1 centimètre cube et leur valence.

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, avril **1905**, p. 241 ; mai **1905**, p. 331.

TABLEAU XV

Poids atomiques internationaux. — Poids spécifiques. — Équivalents électrochimiques
Métalloïdes ou éléments électro-négatifs. — Hydrogène (M) (1)

Eléments	Poids spécifique à 15° Poids de 1 cm³	Poids atomiques		Valence	Equivalents électrochimiques correspondant à			Point de fusion à 1 atmosphère
		Symbole	P A		96 540 coulombs	1 coulomb	3 600 coulombs ou 1 ampère-heure	
	grammes				grammes	milligrammes	grammes	
Hydrogène	0,0898 × 10^{-3}	H	1,008	1	1,008	0,01044	0,0376	
Fluor (G)	1,71 × 10^{-3}	Fl	19	1	19	0,1972	0,7103	— 187°
Chlore (G)	3,22 × 10^{-3}	Cl	36,45	1	35,45	0,3671	1,322	— 70
Brome	2,966	Br	79,96	1	79,96	0,8282	2,982	— 7,32
Iode	4,95	I	126,85	1	126,85	1,314	4,730	113
Oxygène (G)	1,429 × 10^{-2}	O	16	2	8	0,0829	0,2984	— 190
Soufre	2,07 (oct.)	S	32,06	2	16,03	0,1662	0,5985	113,6
Sélénium	4,30	Se	79,2	2	39,6	0,4102	1,486	217
Tellure	6,24	Te	127,6	2	63,8	0,6603	2,377	525
Azote (G)	1,25 × 10^{-3}	Az	14,04	1	14,04	0,1455	0,524	— 203
»	—	—	—	3	4,68	0,0485	0,175	—
Phosphore	1,77	P	31	1	31	0,312	1,156	44,2
»	—	—	—	3	10,33	0,107	0,385	—
Arsenic	5,67	As	75	1	75	0,777	2,797	210
Antimoine	6,72	Sb	120,2	1	120,3	1,246	4,486	632
Bismuth	9,82	Bi	208,5	1	208,5	2,159	7,772	268
Bore	Crist. 2,69	B	11	1	11	0,114	0,4104	—
»	Amor. 2,55	—	—	3	2,33	0,038	0,1368	—
Carbone	Am. 1,46 Graph. 2,62	C	12	2	6	0,0622	0,2239	3 500°
»	Diam. 3,5	—	—	4	3	0,0311	0,1119	—
Silicium	Crist. 2,65	Si	28,4	2	14,2	0,1452	0,5227	—
»	Vitreux 2,43	—	—	4	7,1	0,0726	0,2614	—

Métaux ou éléments électro-positifs

Eléments	Poids spécifique	Symbole	P A	Valence	96 540 coulombs	1 coulomb	3 600 coulombs	Point de fusion
Vanadium	—	V	51,2	1	512	0,53	1,908	—
Arsenic	5,67	As	75	3	25	0,259	0,934	210
Niobium	—	Nb	94	1	94	0,975	3,51	—
Tantale	—	Ta	183	1	183	1,896	6,825	—
Antimoine	6,72	Sb	120,3	3	40,1	0,415	1,494	632
Bismuth	9,82	Bi	208,5	3	69,5	0,719	2,588	268
Titane	4,87	Ti	48,1	1	48,1	0,4988	1,796	—
»	—	—	—	4	12,03	0,1247	1,449	—
Zirconium	4,14	Zr	90,6	4	22,65	0,2341	0,843	—
Etain	7,29	Sn	119	2	59,50	0,6163	2,219	233
»	—	—	—	4	29,75	0,3081	1,109	—
Cœsium	—	Cs	132,9	1	132,9	1,376	4,954	—
Rubidium	1;52	Rb	85,4	1	85,4	0,886	3,190	—
Potassium	0,86	K	39,15	1	39,15	0,406	1,462	62,5
Sodium	0,97	Na	23,05	1	23,05	0,239	0,860	95,6
Lithium	0,59	Li	7,03	1	7,03	0,073	0,262	180
Calcium	2,58	Ca	40,1	2	20,05	0,208	0,749	—
Strontium	2.04	Sr	87,6	2	43,80	0,454	1,634	—
Baryum	—	Ba	137,4	2	68,70	0,702	2,563	—
Thorium	—	Th	232,4	2	116,20	1,205	4,338	—
Glucinium	2,10	Gl	9.01	2	4,55	0,0471	0,170	—
Magnésium	1,74	Mg	24,36	2	12,18	0,1259	0,453	—
Zinc	7,15	Zn	65,40	2	32,70	0,3387	1,219	433
Cadmium	8,6 (F)	Cd	112,40	2	56.20	0,5822	2,096	328

(1) (M) métal ; (G) gaz ; (F) fondu ; (L) laminé.

TABLEAU XV (*suite*)

Aluminium . .	2,56 (F) 2,67 (L)	Al	27,1	3	9,035	0,0936	0,337	625
Cobalt	7,81 (F)	Co	59	2	29,5	0,306	1,102	—
»	—	—	—	3	19,67	0,204	0,734	—
Nickel	8,28 (F)	Ni	58,7	2	29,35	0.304	1,094	—
»	—	—	—	3	19,57	0.205	0,731	—
Fer	7,20 (F)	Fe	55,7	2	27,85	0,2895	1,042	1 500°
»	7,79 (L)	—	—	3	18,57	0,193	0,695	—
Chrome. . . .	6,92	Cr	52,1	2	26,05	0,2698	0,980	—
»	—	—	—	3	17,37	0,1799	0,658	—
Manganèse. . .	8,01	Mn	55	2	27,50	0,2849	1,026	—
» . . .	—	—	—	3	18,33	0,1899	0,684	—
Molybdène. . .	9,01	Mo	96	2	48	0,497	1,789	—
Uranium . . .	18,22 à 18,4	U	238,5	4	59,4	0,6206	2,234	—
Tungstène . . .	18,7	Tu	184	2	92	0,953	3,431	—
Thallium . . .	11,56	Tl	204,1	2	102,05	1,058	3,809	—
Plomb	11,35	Pb	206,9	2	103,45	1,072	3,859	325
Cuivre	8,85 (F)	Cu	63,6	1	63,6	0,619	2,372	10 540
»	—	—	—	2	31,8	0,329	1,184	—
Mercure. . . .	13,6	Hg	200	1	200	2.07	7,453	— 39,5
»	—	—	—	2	100	1,035	3,726	—
Argent	10,51	Az	107,93	1	107,93	1,118	4,252	954
Or.	19,26 (F)	Au	197,20	3	65,70	0.581	2,452	1 045
Osmium . . .	22,47	Os	191	2	95,5	0,989	3,560	—
Ruthénium . .	11,3	Ru	101,7	2	50,85	0,524	1,881	—
Platine	21,45	Pt	194,8	4	97,4	0,505	1,818	1 775
Palladium . . .	12,05	Pd	106,5	2	53,25	0,554	1,994	1 500
Iridium	22,40	Ir	193,1	3	96,55	0,667	2,401	—
Rhodium . . .	12,41	Rh	103	2	51,5	0,534	1,934	—

TABLEAU XVI

POIDS ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS NON COMPRIS DANS LE TABLEAU XV

Métalloïdes		Métaux					
Helium-He . .	4,032	Germanium-Ge.	72,5	Lanthane-La .	138,9	Niobium-Nb. .	94
Neon-Ne . . .	20	Gallium-Ga . .	70	Neodyme-Nd. .	143,6	Terbium-Tb. .	160
Argon-Ar. . .	39.9	Indium-In . .	114	Samarium-Sm .	150	Praséodyme-Pr.	140,5
Krypton-Kr . .	81,8	Cerium-Ce . .	140,25	Scandium-Sc .	44,1	Radium-Rd . .	225
Xenon-X . . .	120	Erbium-Er . .	168	Thullium-Tu .	171		
		Gadolinium-Gd.	156	Ytterbium-Yb .	174		

FORCE ÉLECTROMOTRICE

La force électromotrice, caractéristique des systèmes électrolytiques. — On peut dire que la force électromotrice est, des trois éléments du courant, celui qui caractérise plus spécialement les systèmes électrolytiques.

Lorsque ceux-ci se présentent à l'état statique, comme ils ne sont traversés par aucun courant, la résistance du système ne joue pas de rôle, et seule, la force électromotrice, prise à circuit ouvert, est une grandeur mesurable, alors même que, dans certains systèmes, elle n'est qu'apparente (force électromotrice de contact entre deux métaux) ; elle est, en outre, invariable avec les dimensions du système et influencée seulement par la concentration des électrolytes et la température.

Avec l'état dynamique, la résistance peut varier de 0 à l'infini, ne dépendant que des dimensions du système et pour un régime donné, c'est-à-dire pour des densités de courant données (densité de circulation, densité d'émission à la surface des électrodes), l'intensité du courant peut varier aussi de 0 à l'infini suivant la surface des électrodes ; au contraire, parmi les forces électromotrices mises en jeu,

celles qui se rapportent aux réactions chimiques sont invariables, quelles que soient les valeurs de la résistance et de l'intensité du courant; *ce sont ces forces électromotrices qui caractérisent les systèmes.* Au contraire les forces électromotrices d'ordre physique (effet Peltier) dépendent de l'intensité du courant et sont indépendantes de la résistance du système; enfin les forces électromotrices d'ordre calorifique (chaleur développée par le passage du courant à travers la résistance) dépendent de la résistance et de l'intensité.

Appareils de mesure de la force électromotrice ou différence de potentiel. — On ne possède pas d'appareil représentant d'une façon rigoureuse le volt international, mais on peut disposer d'éléments de pile, par exemple, dits piles-étalons, dont la valeur a été déterminée en fonction du volt international avec une rigueur suffisamment grande pour la pratique.

TABLEAU XVII

FORCE ÉLECTROMOTRICE DES PILES ÉTALONS EN VOLT LÉGAL A 15° (CIRCUIT OUVERT)

Couples Etalons	Pôle négatif	Electrolytes au pôle —	Electrolytes au pôle +	Pôle positif	Force électromotrice E
Daniell	Zinc	SO^4Zn saturé	SO^4Cu 1/2 saturé	Cuivre	1,074
Latimer Clark	»	SO^4Zn	$SO^4Hg + SO^4Zn$	Mercure	1,435
Gouy	»	SO^4Zn	Oxyde de Hg	Mercure	1,390
Helmholtz	»	$ZnCl^2$	$HgCl^2 + ZnCl^2$	Mercure	1
Fery et Baille	»	$ZnCl^2$	$PbCl^2$	Plomb	0,55
Weston (1892)	(Hg + Cd)	SO^4Cd	$SO^4Cd + SO^4Hg^2$	Mercure	1,019

La force électromotrice de ces piles varie d'une façon plus ou moins grande avec la température; il importe donc chaque fois qu'on aura à s'en servir comme terme de comparaison de se mettre dans les conditions indiquées par le tableau, c'est-à-dire à 15°, qui est très approximativement la température du laboratoire.

C'est avec les piles étalons qu'on étalonne les appareils de mesure qui permettent de mesurer les forces électromotrices des systèmes électrolytiques dans les deux états.

SYSTÈMES ÉLECTROLYTIQUES A L'ÉTAT STATIQUE

Lorsqu'on envisage l'un quelconque des systèmes électrolytiques représentés par les figures III à VII (1), on constate des forces électromotrices à circuit ouvert aux surfaces de séparation des éléments qui constituent le système.

Couple ou élément de pile. — Prenons comme exemple la pile Daniell (*fig.* VII), on a quatre forces électromotrices ou différences de potentiel de contact à considérer dont trois positives et une négative :

ELÉMENT DANIELL ;

	volt
Cuivre, sulfate de cuivre saturé	+ 0,070
Sulfate de cuivre, sulfate de zinc saturés	— 0,095
Sulfate de zinc saturé, zinc	+ 0,430
Zinc, cuivre	+ 0,750
	1,155

Cette grandeur est supérieure de 5 % à celle de la même pile en activité; cet exemple n'est pas isolé et généralement dans les piles, la valeur des forces électromotrices vraies, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, est différente de celle des forces électromotrices apparentes.

Système électrolytique du premier type (*fig.* III). — Ici la force électromotrice prise à circuit ouvert aux deux électrodes-platine, est nulle, lorsque tous les éléments qui constituent le système se trouvent à la même température. Ce fait s'explique, parce que la différence de potentiel qui existe entre une des électrodes et l'électrolyte est égale et de signe contraire à celle de l'électrolyte et de l'autre électrode.

Il n'en serait pas de même s'il y avait inégalité de température aux deux électrodes.

Dans ce cas, le système entrerait dans le type des couples thermo-électriques, en ce sens qu'il formerait un transformateur d'énergie calorifique en énergie électrique.

(1) *Monit. Scient.*, mai 1904.

Système électrolytique du quatrième type (*fig.* VI) **ou pile à concentration.** — Tout système formé de deux électrolytes de même nature mais de concentration différente accuse une force électromotrice réelle entre les deux liquides ; fermé par une résistance, il se produit, dans le cycle, un courant électrique dont l'intensité va en diminuant au fur et à mesure que la diffusion entre les deux liquides se produit, et qui s'annule lorsque la concentration est la même dans les deux liquides.

Formule de Walther Nernst [1]. — En assimilant les solutions aux gaz, avec Vant' Hoff, et en poussant jusqu'à l'extrême limite la théorie d'Arrhénius, Nernst a pu représenter les forces électromotrices mises en jeu dans les systèmes électrolytiques par une formule basée uniquement sur les lois de la thermodynamique.

La grandeur trouvée par cette méthode se rapproche davantage de la force électromotrice *vraie*, lorsqu'elle ne se confond pas avec elle, que de la force électromotrice *apparente*.

Métal plongeant dans la dissolution d'un de ses sels. — Quand un métal plonge dans un électrolyte qui contient un de ses sels, la tension de dissolution P, peut être plus grande ou plus petite que la pression osmotique p des ions de ce métal qui sont en solution ; elle peut aussi lui être égale. Trois cas se présentent donc $P > p$; $P < p$; $P = p$.

Dans le cas $P > p$, si la tension de dissolution P s'exerce jusqu'à ce que, par suite de la dissolution du métal, elle équilibre la pression osmotique p, le travail nécessaire au passage des ions de la pression P à la pression p, est égal au travail électrique maximum que peut fournir le système.

D'autre part, on démontre, en thermodynamique, qu'une molécule-gramme de gaz qui passe de la pression P à la pression p, à *température constante*, fournit un travail

$$T_r = RT \log_e \frac{P}{p} ;$$

T représentant la température absolue ; R étant la constante des gaz, $R = 0,847$, T_r est exprimé en kilogrammètres.

Cette formule s'applique également aux ions. Il en résulte que l'on a pour le travail électrique que peut fournir 1 molécule-gramme du corps immergé, à température constante :

$$T_r = RT \log_e \frac{P}{p} \text{ kilogrammètres.}$$

ou, si l'on remplace les kilogrammètres par des joules (1 kilogrammètre = 9,81 joules), et T_r par l'expression équivalente εQ, ε étant la tension électrique existant entre le métal et la solution et $Q = (I\theta)$ la quantité d'électricité, il vient

$$\varepsilon Q = R \times 9{,}81 \times T \log_e \frac{P}{p}$$

d'où

$$\varepsilon = \frac{9{,}81}{Q} RT \log_e \frac{P}{p} \text{ volts.}$$

c'est la *formule de Nernst.*

Mais comme il ne s'agit que d'une molécule-gramme d'ions, $Q = 96540 \times n$ coulombs, n étant la valence de l'ion, et l'on a :

$$\varepsilon = \frac{9{,}81}{96\,540 \times n} RT \log_e \frac{P}{p}$$

ou en remplaçant R par sa valeur

$$\varepsilon = \frac{9{,}81 \times 0{,}847}{96\,540 \times n} T \log_e \frac{P}{p} = \frac{0{,}0000861}{n} T \log_e \frac{P}{p}$$

A la température ordinaire (17°) $T = 273 + 17 = 290$; substituons cette valeur dans l'expression précédente et remplaçons les logarithmes naturels par les logarithmes de Brigg (c'est-à-dire divisons par 0,4343), on trouve

$$\varepsilon = \frac{0{,}0575}{n} \log \frac{P}{p} \text{ volts.}$$

Tension de polarisation entre deux métaux, chacun en contact avec un de leurs sels. Piles reversibles, du type Daniell. — Soient P, p, n les termes correspondant à un des métaux ; P' p' n' les termes de l'autre métal. La force électromotrice de la pile e sera donnée par la somme algébrique des tensions partielles ε et ε', ε' étant pris avec le signe négatif

$$e = \varepsilon - \varepsilon' = \frac{0{,}0575}{n} \log \frac{P}{p} - \frac{0.0575}{n'} \log \frac{P'}{p'}$$

(1) Hollard. — *La théorie des ions et l'électrolyse,* Georges Carré et C. Naud, éditeurs, Paris.

à la condition de négliger la tension électrique, d'ailleurs très faible, existant entre les deux liquides.

Dans la pile Daniell, exprimons e en fonction des concentrations c_1 et c_2 des ions-zincs et des ions-cuivre, au lieu de l'exprimer en fonction des pressions osmotiques p et p' des ions. On a, en désignant par δ_1 et δ_2, les degrés de dissociation des solutions

$$e = \frac{0,0575}{n}\left[\log \frac{P}{\delta_1 c_1} - \log \frac{P'}{\delta_2 c_2}\right]$$

ou

$$e = \frac{0,0575}{n}\left[\log \frac{P}{P'} - \log \frac{\delta_1 c_1}{\delta_2 c_2}\right]$$

Piles de concentration. — C'est-à-dire piles constituées par deux solutions du même sel ayant des concentrations différentes, et dans chacune desquelles plonge une lame de métal correspondant à ce sel. On a P = P' et la formule de Nernst se réduit à

$$e = \frac{0,0575}{n} \log \frac{\delta' c'}{\delta c}$$

ce qui veut dire que la nature des ions ne joue aucun rôle dans la valeur de e, la *concentration* seule des ions ainsi que leur valence agissent.

Remarques. — 1° La formule de Nernst s'appliquant aux piles reversibles, elle se vérifiera dans tous les cas, c'est-à-dire aussi bien quand on considérera ces appareils comme générateurs ou comme cuves électrolytiques ; 2° Cette formule, de même que la règle de Thomson, n'étant qu'une traduction incomplète du principe de la conservation de l'énergie, ne donne, pas plus que cette dernière, la valeur vraie de la force électromotrice qu'à un terme près, représenté par le *facteur correctif d'Helmholtz*, $T \frac{de}{dT}$.

SYSTÈMES ÉLECTROLYTIQUES A L'ÉTAT DYNAMIQUE

Rappelons qu'on distingue deux types de systèmes électrolytiques, c'est-à-dire de systèmes, où la réaction chimique est le facteur principal : 1° Le système électrolytique, *générateur d'électricité*, est celui dans lequel la réaction chimique ou la somme des réactions chimiques, donnent lieu à un *dégagement de chaleur*, dont la transformation en énergie électrique se manifeste par un courant.

Les piles, dont les deux pôles sont réunis par une résistance constituent des systèmes de ce premier groupe.

2° Le système électrolytique, *récepteur d'électricité*, dans lequel les réactions chimiques s'opèrent *avec absorption de chaleur*, l'énergie calorifique, nécessaire à ces réactions étant fournie par un courant.

Les électrolytes en dissolution, ou à l'état de fusion aqueuse ou ignée, auxquels on applique une force électromotrice, maintenue constante par une source d'électricité, entrent dans ce second groupe.

On appelle *systèmes réversibles*, ceux qui peuvent remplir alternativement les deux fonctions.

Les *piles réversibles*, notamment, fournissent un courant jusqu'à complet épuisement des éléments ou d'une partie des éléments qui entrent dans leur constitution ; si ensuite on les soumet à un courant de *sens inverse* à celui qu'elles avaient donné, elles se trouvent reconstituées à leur état primitif.

En même temps que les réactions chimiques, il se produit dans certains systèmes des réactions physiques se traduisant par des absorptions ou des dégagements d'énergie calorifique, comme par exemple la variation de la force électromotrice avec la température, et qui dans certains cas peuvent changer la nature du système électrolytique.

C'est ainsi qu'on trouve des exemples de systèmes à réactions chimiques endothermiques, faisant partie par conséquent du second groupe, qui cependant peuvent fonctionner comme piles.

Distribution de la force électromotrice et coefficient thermique du volt. — Quelque soit le groupe du système électrolytique envisagé, la distribution de la force électromotrice est représentée, à un signe près d'un des termes, par la même formule dite, *formule de régime*, et la valeur de la force électromotrice *principale* est fonction de la nature des réactions chimiques, c'est-à-dire de la quantité de chaleur que dégage pour se former ou absorbe pour se décomposer la molécule-gramme de l'électrolyte, prise avec une seule valence.

Les piles ou systèmes électriques a réactions chimiques exothermiques

Formule de régime d'une pile en activité. — Soient : E la force électromotrice en volts ; r la résistance propre de la pile, c'est-à-dire sa résistance intérieure prise aux deux pôles, et R la résistance extérieure en ohms ; I l'intensité en ampères. En appliquant la loi de Ohm, il vient (2) $E = (r + R) I$ ou $E = rI + RI$.

Appelons ε la différence de potentiel aux pôles de la pile, c'est-à-dire à l'entrée et à la sortie de la résistance extérieure R ; $\varepsilon = RI$, d'où $E = rI + \varepsilon$.

Cette dernière équation, d'une forme plus générale que la relation (2) se nomme *formule de régime*.

Si l'on fait varier la résistance R, l'intensité variera en raison inverse de $(r + R)$, E restant constant, à condition toutefois que I n'atteigne pas des valeurs assez grandes pour produire aux électrodes des réactions parasites, telles par exemple que des phénomènes de polarisation qui se traduisent par une diminution de E ou une augmentation de r.

Coefficient thermique du volt. — De la constante de la force électromotrice, *dans les limites où l'intensité I n'entraîne aucune perturbation dans le régime*, il résulte que la force électromotrice E ne dépend que de la nature des réactions chimiques.

Considérons le cas particulier où la quantité de chaleur T_k dégagée par la somme de ces réactions, correspond à des molécules-gramme des éléments réagissant prises avec une seule valence.

Si la transformation de T_k en énergie électrique n'est accompagnée d'aucune autre réaction physique que la quantité de chaleur produite par le passage du courant à travers les résistances $(r + R)$, la quantité q du courant produit sera égale à 96 540 coulombs, et l'on aura l'identité $T_k = (r + R)I^2\theta \times \frac{0{,}2387}{1\,000}$ grandes calories.

En développant cette formule, et en en remplaçant les termes par leur valeur ou leur équivalent, il vient successivement

$$T_k = (r + R)\,I \times (I\theta) \times \frac{0{,}2387}{1\,000}$$

d'où comme $(r + R)\,I = E$ et $I\theta = 96\,540$

$$T_k = E \times 96\,540 \times \frac{0{,}2387}{1\,000}$$

pour

$$E = 1 \text{ volt}, \qquad T_k = 23{,}04 \text{ calories-kilogrammes}$$

C'est-à-dire que lorsque les molécules-grammes, des éléments d'une pile, prises avec une valence, dégagent une quantité d'énergie calorifique égale à 23,04 grandes calories ; la force électromotrice est de 1 volt.

L'Inverse de ce chiffre $\frac{1}{23{,}04} = 0{,}0434$ est appelé *coefficient thermique* du volt.

Soit T_k la quantité de *chaleur voltaïque* d'une pile où la distribution de l'énergie électrique s'opère dans les conditions ci-dessus indiquées.

On aura $E = T_k \times 0{,}0434$; cette équation porte le nom de *règle de Thomson* (1851).

Exception à la règle de Thomson. Loi de Gibbs et Helmholtz. — De nombreuses piles font exception à la règle de Thomson ; on peut même dire qu'il s'en trouve peu qui y satisfassent rigoureusement.

C'est qu'alors les réactions chimiques sont accompagnées de réactions physiques qui se produisent avec des absorptions ou des dégagements de chaleur.

Dans le premier cas, la force électromotrice est plus petite que celle que donne le calcul ; elle est plus forte dans le second cas.

Les réactions physiques peuvent être de différentes sortes : pression du métal qui, dans certaines piles se dépose sur l'un des pôles, phénomène de polarisation, effet Peltier aux points de contact entre les divers éléments constituant la pile, transport de chaleur (phénomène Thomson), influence de la température, etc.

On peut considérer comme négligeable l'influence des quatre premiers sur la force électromotrice, si tant est qu'elles peuvent se produire, pour des intensités I voisines de O. Il n'en est pas de même de l'influence de la température sur la force électromotrice, qui est indépendante de l'intensité de circulation I.

Gibbs (1875) et Helmholtz (1882) ont montré que dans le cas des piles réversibles, la force électromotrice est donnée par l'équation :

$$E = T_k \times 0{,}0434 + T\,\frac{dE}{dT},$$

T est la température absolue ; $\frac{dE}{dT}$ est la dérivée de la force électromotrice par rapport à la température ; pratiquement c'est la variation de la force électromotrice correspondant à une variation de température de 1° ; on la désigne sous le nom de *coefficient de température* de l'élément.

Dès lors, si l'on admet comme négligeables les autres réactions physiques, la règle de Thomson ne s'applique rigoureusement que quand le coefficient de température est nul.

Si la force électromotrice diminue avec la température, le coefficient de température est négatif, et la force électromotrice est plus petite que ne l'indique la règle de Thomson ; l'effet est inverse, si la force électromotrice augmente avec la température.

1er *Exemple.* — Jahn 1893. Elément au chlorure d'argent. $E = 1{,}1015$ volt, à 0°C. Eléments constituants : $Ag \mid AgCl \mid ZnCl^2 + 100\ H^2O \mid Zn$; coefficient de température négatif $\frac{dE}{dT} = -0{,}000402$; c'est-

à-dire que la force électromotrice diminue de 0,000402 pour une augmentation de la température de 1°.

La chaleur chimique T_k, correspondant à la réaction Zn $\frac{1}{2}$ + AgCl = Zn $\frac{1}{2}$ Cl + Ag est égale à 26,02 calories-kilogrammes. Appliquons à cette pile la règle Thomson $E_1 = 26{,}02 \times 0{,}0434 = 1{,}1293$ volt. La f. é. m. calculée est supérieure à la f. é. m. trouvée. Au contraire si on introduit le terme correctif de Helmholtz $- T \frac{dE}{dT} = - 0{,}000402 \times 273 - 0{,}1097$ (pour $t^o = 0, T = 273$), on a $E = 1{,}1293 - 0{,}1097 = 1{,}02$, valeur très voisine de la force électromotrice mesurée.

2ᵉ *Exemple.* — Pile de Bugarszky, 1897. E = 0ᵛ,1636 à 18°,5 C. Eléments constituants : Hg | Hg^2Cl_2 + KCl (0,01 éq) | $KAzO^3$ (1 éq) | KOH (0,01 éq) + Hg^2O | Hg. Coefficient de température positif $\frac{dE}{dT} = + 0{,}000837$. Chaleur chimique, correspondant à la réaction, $\frac{1}{2}Hg^2Cl^2 + KOH = \frac{1}{2}Hg^2O + \frac{1}{2}H^2O + KCl$; $T_k = - 1{,}64$ cal. c'est une réaction endothermique. La règle de Thomson donnerait une force électromotrice négative $E = - 1{,}64 \times 0{,}0434 = - 0{,}0712$, ce qui veut dire qu'un tel élément ne saurait produire un courant, d'après la règle de Thomson, c'est-à-dire agir comme pile.

Avec le correctif de Gibbs et Helmholtz on a :

$$E = - 0{,}071 + 0{,}000837\,(273 + 18°{,}5)$$
$$E = - 0{,}071 + 0{,}2439 = 0{,}1729 \text{ volt.}$$

chiffre très proche de la force électromotrice trouvée.

Le système emprunte au milieu qui l'entoure l'énergie nécessaire à la réaction chimique, et, en plus l'énergie électrique qu'il transmet au circuit. En fait, il tend à se refroidir ; aussi, pour maintenir constante sa force électromotrice, faut-il le disposer dans une enceinte indéfinie de température invariable de façon à maintenir constante sa température et par suite sa force électromotrice.

En résumé, les piles à réactions chimiques endothermiques n'agissent pas, à la manière des autres piles c'est-à-dire comme *transformateurs d'énergie potentielle chimique*, en énergie électrique actuelle, mais comme *transformateurs d'énergie calorifique* en une somme d'énergie, constituée partiellement en énergie chimique nécessaire à la réaction, le reste en énergie calorifique sous forme de courant.

3ᵉ *Exemple.* — Pile Daniell. Pratiquement E = 1,09 à 1,1 volt à 0°C. La force électromotrice donnée par la règle de Thomson est E = 1,08. Le coefficient de température, $\frac{dE}{dT} = 0{,}000034$. On a avec la règle de Thomson, E = 1,085 et avec la règle Gibbs et Helmholtz.

$E = 1{,}085 + T \frac{dE}{dT} = 1{,}085 + 0{,}0093 = 1{,}0943$. Force électromotrice qui est la moyenne des forces électromotrices mesurées.

4ᵐᵉ *Exemple.* — Accumulateur au plomb. Tant que la solution électrolytique renferme moins de 1,4 éq. d'acide sulfurique par litre (densité 1,044) le coefficient de température est négatif. A 1,4 éq. par litre il est égal à 0 ; il devient positif ensuite.

Prenons le cas de 1,4 éq. par litre : l'électrode positive est formée de PbO^2, la négative de Pb, l'électrolyte de SO^4H^2 étendu (densité 1,044). La réaction $PbO^2 + Pb + H^2SO^4 = 2PbSO^4$, rapportée à une seule valence dégage 43,87 calories.

La règle de Thomson donne $E = 43{,}87 \times 0{,}0434 = 1{,}904$ volts, force électromotrice à peu près égale à 1,89-1,90 qui est celle donnée par la mesure directe.

En pratique l'acide est plus concentré, la densité de la solution est 1,15.

La chaleur de la réaction rapportée à une seule valence est 43,60 ; le coefficient de la température est positif $\frac{dE}{dT} = 0{,}0004$.

Appliquons alors la règle de Gibbs et Helmholtz pour une température de 17°.

$$E = 43{,}6 \times 0{,}0434 + (0{,}004 \times 290)$$
$$E = 1{,}892 + 0{,}116 = 2{,}008.$$

La force électromotrice mesurée directement à 17° est 2,004. On voit qu'il y a une grande concordance entre les nombres trouvé et calculé.

Systèmes électrolytiques proprement dits, ou a réactions chimiques endothermiques

Nous envisagerons les exemples qui se présentent le plus généralement ; c'est-à-dire les systèmes électrolytiques avec électrodes identiques comme nature et comme dimensions.

On élimine ainsi les perturbations qui pourraient provenir des réactions physiques ; ces perturbations étant semblables aux deux électrodes, et de signe contraire, se neutraliseraient mutuellement.

Lorsque l'électrolyte se présente à l'état dissous les électrodes peuvent être constituées d'un métal ou de plaques charbon aggloméré ; dans les électrolytes à l'état de fusion ignée les électrodes sont formées de charbon.

Formule de régime. — Deux cas peuvent se présenter, si l'on considère les dissolutions électrolytiques avec électrodes métalliques, suivant que le métal qui les constitue est de même matière, ou non, que le métal qui entre dans la constitution de l'électrolyte.

L'Electrode positive est constituée d'un métal de même nature que le métal de l'électrolyte. — Lorsqu'un tel système est traversé par un courant, il se dissout à l'électrode positive des quantités de métal égales aux quantités de métal déposé à l'électrode négative; l'électrolyte se trouve ainsi reconstitué, en même temps qu'il est décomposé.

La somme des énergies chimiques de ces réactions est égale à o; le système électrolytique agit comme résistance métallique, c'est-à-dire qu'on peut lui appliquer la loi de Ohm, à un terme près se rapportant au travail mécanique résultant du transport du métal d'une électrode à l'autre.

Soient ε la différence de potentiel aux deux électrodes maintenue constante par une source indéfinie d'électricité; I l'intensité de courant de valeur moyenne (de o, à o,oı d'ampère par centimètre carré par exemple pour le cuivre) ; r la résistance intérieure du système : $\varepsilon = rI$.

Remarque. — Dans le cas d'un électrolyte à l'état de fusion ignée, avec électrodes en charbon, la loi de ohm se vérifie pour les courants de très faible intensité; c'est-à-dire qu'on ne constate aucune trace de polarisation.

L'Electrode positive est constituée d'un métal différent du métal de l'électrolyte et inattaquable ou de tout autre conducteur inattaquable tel que le charbon. — L'énergie électrique fournie au système, par le courant de force électromotrice suffisante pour provoquer la composition de l'électrolyte que celui-ci soit à l'état de dissolution ou de fusion ignée se transforment en deux travaux de nature différente : un travail calorifique dû au passage du courant à travers la résistance du système, et un travail chimique qui pour une quantité de courant donné est proportionnel à la chaleur de décomposition de l'électrolyte.

Soient : ε la différence de potentiel aux électrodes, r la résistance intérieure du système, E la force contre-électromotrice fonction de la nature de l'électrolyte.

On aura comme relation entre le travail électrique tolal (εI) pendant une seconde et les travaux partiels ; (EI) chimiques ou de décomposition ; (rI^2) calorifique ou de circulation : $\varepsilon I = EI + rI^2$.

En divisant chacun des membres de cette équation, par le facteur commun I, il vient $\varepsilon = E + rI$. C'est la formule de régime du système.

Dans le cas des électrolytes dissous cette formule ne se vérifie que pour de très faibles *densités de courant* (intensités par centimètre carré de surface d'électrode).

Avec les électrolytes fondus, l'échelle des intensités pour laquelle la vérification s'obtient est plus tendue.

Détermination de la force électromotrice E

Cette détermination peut s'opérer de deux façons : *à priori*, par le calcul en appliquant la règle de Thomson ou expérimentalement.

Détermination par le calcul. — Soit T_k la chaleur de formation d'une molécule-gramme de l'électrolyte considéré, prise avec une seule valence, ou plus généralement la somme des chaleurs absorbées par les réactions électrolytiques au passage du courant, rapportée aux molécules-gramme des corps réagissant, prises avec une valence.

La force électromotrice correspondante E est donnée par l'expression connue $E = T_k \times 0{,}0434$.

T_k est facile à connaître lorsque l'électrolyte n'est le siège que d'une réaction simple, c'est-à-dire réduite à la séparation de l'anion d'avec la cation ; les ions se présentant aux électrodes respectives, sans produire de réactions secondaires.

Il suffit de prendre dans les tables de Thermochimie la chaleur de formation de l'électrolyte considéré (chaleur qui se rapporte à la molécule-gramme de l'électrolyte) et de diviser le nombre qui s'y trouve indiqué, par la valence de l'élément électro-négatif, le quotient est T_k cherché.

Lorsque la réaction électrolytique principale est accompagnée de réactions secondaires agissant sur la force électromotrice du courant, c'est-à-dire produisant des forces contre-électromotrices qui peuvent être des signes différents, la détermination de T_k demande quelquefois une observation délicate. Quand on a des doutes sur la nature vraie des réactions secondaires, on détermine E expérimentalement et, de la valeur trouvée, on tire des indications précieuses permettant d'établir ces réactions avec une approximation bien suffisante pour la pratique.

Exemples de calculs de la force contre-électromotrice E, en fonction de la chaleur T_k absorbée par les réactions électrolytiques suivant la règle de Thomson. — Nous nous en tiendrons dans ce paragraphe à quelques exemples simples et nous supposerons que les réactions électrolytiques ne sont accompagnées d'aucunes réactions physiques, pouvant agir sur la force contre-électromotrice du système.

Nous donnons dans le tableau XVIII la chaleur de formation de quelques composés (molécule-gramme rapportée à une seule valence) qui se rencontrent le plus fréquemment dans les applications de l'électrochimie et de l'électro-métallurgie ; et les chaleurs de dissolution des princidaux oxydes dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique.

TABLEAU XVIII

Chaleur de formation, T_k, en grandes calories, d'une molécule-gramme prise avec une seule valence de quelques composés

Composés	Chaleur de formation		Chaleur de dissolution dans :		Composés	Chaleur de formation		Composés	Chaleur de formation	
	solide	dissous	HCl	SO^4H^2		solide	dissous		solide	dissous
Oxydes					Chlorures			Fluorures		
$\frac{1}{2}$ K^2O . . .	49,1	82,6	13,7	15,9	KCl	105,7	101,2	KF	118,1	114,5
$\frac{1}{2}$ Na^2O . . .	45,5	82	13,7	15,7	NaCl . . .	97,9	93,6	NaF	110,8	109.9
$\frac{1}{2}$ CaO . . .	67.5	76,6	14	15,6	$\frac{1}{2}$ $CaCl^2$ . .	86,7	95,5	$\frac{1}{6}$ Al^2F^6 . . .	83,2	—
$\frac{1}{2}$ BaO . . .	66,7	80,8	13,9	18,4	$\frac{1}{2}$ $BaCl^2$ . .	98,6	99,5	$\frac{1}{4}$ CF^4 . . .	33,4	—
$\frac{1}{2}$ MgO . . .	71,7	—	13,8	15,6	$\frac{1}{2}$ $MgCl^2$ . .	75,6	93,6	Divers . . .	—	—
$\frac{1}{6}$ Al^2O^3 . .	65,5	—	9,3	10,5	$\frac{1}{6}$ Al^2Cl^6 . .	54	79,4	AgCy . . .	23,2	26,6
$\frac{1}{2}$ FeO . . .	34,5	—	10,7	12,5	$\frac{1}{2}$ $FeCl^2$ . .	41,1	50,1	HCl	22	39,4
$\frac{1}{2}$ NiO . . .	30,8	—	11,3	13,1	$\frac{1}{2}$ $NiCl^2$ . .	37,4	47,5	AzO^3H . . .	42,2	48,8
$\frac{1}{2}$ CdO . . .	33,2	—	10,1	11,9	$\frac{1}{2}$ $CdCl^2$ . .	46,9	48,2	$\frac{1}{2}$ SO^4H^2 . .	96,6	105,1
$\frac{1}{2}$ ZnO . . .	42,4	—	9,8	11,7	$\frac{1}{2}$ $ZnCl^2$ . .	48,7	56,5	$\frac{1}{4}$ CO^2 . . .	24,4	25,8
$\frac{1}{2}$ CuO . . .	19,9	—	7,5	9,2	$\frac{1}{2}$ $CuCl^2$ . .	25,7	31,2	$\frac{1}{2}$ CO . . .	14,7	—
$\frac{1}{2}$ HgO . . .	10,8	—	9,5	—	$\frac{1}{2}$ $HgCl^2$ . .	26,7	25,3	$\frac{1}{4}$ SiO^2 . . .	44,9	—
$\frac{1}{2}$ Ag^2O . . .	3,5	—	20,1	7,2	AgCl . . .	29	—	(Eau) $\frac{1}{2}$ H^2O .	35,2	34,5

Electrolyse des dissolutions

1° *L'Elément électro-positif se dépose à l'état de métal ou d'un groupement métallique, et ne subit aucune attaque de l'électrolyte ; l'élément électro-négatif ne provoque aucune réaction électrolytique.*

Deux cas peuvent se présenter : (*a*) l'Elément électro-négatif est un halogène. L'action électrolytique se réduit à un dépôt de métal à l'électrode négative et à une mise en liberté d'halogène à l'électrode positive.

Electrolytes	Réactions ramenées à une seule valence	Chaleur de la réaction T_k en grandes calories	Force contre-électromotrice en volts $e = 0{,}0434\ T_o$
$FeCl^2$	$\frac{1}{2}\left[Fe + Cl^2\right]$	50,1	2.174 volts
$CuCl^2$	$\frac{1}{2}\left[Cu + Cl^2\right]$	31,2	1,353 »
$ZnCl^2$	$\frac{1}{2}\left[Zn + Cl^2\right]$	56,6	2,452 »

(*b*) L'Elément électro-négatif est un radical oxygéné, c'est-à-dire que l'électrolyte est un oxysel. La

chaleur T_k se compose de deux termes : la chaleur de formation de l'oxyde du métal déposé t_m, et la chaleur de dissolution de cet oxyde dans l'acide qui devient libre à l'électrode positive t_d.

$$\left[t_m + t_d \right] = T_k$$

$$\text{FeO, SO}^3 \quad \frac{1}{2}\left[\text{Fe} + \text{O}\right] + \frac{1}{2}\left[\text{FeO} + \text{SO}^4\text{H}^2\right] \quad \left[34{,}5 + 12{,}5\right] = 47 \quad 2{,}040 \text{ v.}$$

$$\text{CuO, SO}^3 \quad \frac{1}{2}\left[\text{Cu} + \text{O}\right] + \frac{1}{2}\left[\text{CuO} + \text{SO}^4\text{H}^2\right] \quad \left[19{,}9 + 9{,}2\right] = 29{,}1 \quad 1{,}263$$

$$\text{ZnO, SO}^3 \quad \frac{1}{2}\left[\text{Zn} + \text{O}\right] + \frac{1}{2}\left[\text{ZnO} + \text{SO}^4\text{H}^2\right] \quad \left[42{,}4 + 11{,}7\right] = 54{,}1 \quad 2{,}348$$

2° *L'Elément électro-positif décompose l'eau en prenant naissance au pôle négatif, et se transforme en oxyde.*

(*a*) L'Elément électro-négatif est un halogène. La chaleur T_k des réactions électrolytiques est formée de trois termes, dont deux sont positifs : $+ t_e$, la chaleur de décomposition de l'électrolyte ; $+ t_1$, la chaleur de décomposition de l'eau, et un négatif : $- t_m$, la chaleur de formation de l'oxyde. Comme exemple nous prendrons les chlorures alcalins à l'état de dissolution.

$$(t_e + t_1 - t_m) = T_k$$

$$\text{KCl} \quad \left[\text{K} + \text{Cl}\right] + \left[\text{K} + \text{H}^2\text{O} = \text{KOH} + \text{H}\right] \quad (101{,}2 + 34{,}5 - 82{,}6) = 53{,}1 \quad 2{,}305 \text{ v.}$$

$$\frac{1}{6}\text{Al}^2\text{Cl}^6 \quad \frac{1}{6}\left[\text{Al}^2 + \text{Cl}^6\right] + \frac{1}{6}\left[\text{Al}^2 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{Al}^2(\text{OH})^3 + \text{H}^3\right] \quad \left[79{,}4 + 34{,}5 - 65{,}5\right] = 48{,}4 \quad 2{,}100 \text{ v.}$$

(*b*) L'Elément électro-positif est un radical oxygéné. La chaleur T_k est formée de deux termes : t_d la chaleur de dissolution de l'oxyde dans l'acide ; t_1 la chaleur de décomposition de l'eau ; quant à la chaleur de formation de l'oxyde qui prend naissance au moment où le métal est mis en liberté, elle est égale et de signe contraire à la chaleur de décomposition de ce même oxyde.

$$\left[t_d + t_1 \right] = T_k$$

$$\text{K}^2\text{O, SO}^3 \quad \frac{1}{2}\left[\text{K}^2 + \text{O}\right] + \left[\text{K} + \text{H}^2\text{O} = \text{KOH} + \text{H}\right] + \frac{1}{2}\left[\text{K}^2\text{O} + \text{SO}^2\right] \quad \left[15{,}85 + 34{,}5\right] = 50{,}35 \quad 2{,}185 \text{ v.}$$

Electrolyse par fusion ignée. — La détermination de la force contre-électromotrice e s'opère par la même règle que pour l'électrolyse par dissolution, avec cette différence qu'avec la voie ignée T_k est pris à l'état solide.

1° *L'action électrolytique se réduit à une seule réaction :*

		$[T_k]$	
KCl	$\left[\text{K} + \text{Cl}\right]$	105,7	4,587 v.
NaCl	$\left[\text{Na} + \text{Cl}\right]$	97,9	4,249 v.
Al^2Cl^6	$\frac{1}{6}\left[\text{Al}^2 + \text{Cl}^6\right]$	54	2,344 v.

2° *L'action électrolytique se compose de deux réactions.*

Nous donnerons comme exemple la décomposition de l'alumine dissoute dans un bain fondu à base de cryolithe, les électrodes étant constituées de plaques de charbon.

L'aluminium se dépose au pôle négatif ; l'oxygène en prenant naissance au pôle positif, brûle le charbon de l'électrode.

T_c se compose de deux termes : t_m, positif, qui est la chaleur de décomposition de Al^2O^3 ; t_a, négatif, qui est la chaleur de formation de l'acide carbonique.

$$t_m - t_a = T_k$$

$$\text{Al}^2\text{O}^3 \quad \frac{1}{6}\left[\text{Al}^2 + \text{O}^3\right] + \frac{1}{4}\left[\text{O}^2 + \text{C} = \text{CO}^2\right] \quad \left[65{,}5 - 24{,}4\right] = 41{,}1 \quad 1{,}784 \text{ v.}$$

Dans le cours de la présente étude, nous retrouverons surtout des exemples d'électrolyse par voie sèche entrant la plupart dans ces deux types de réactions.

Mélange de plusieurs électrolytes. — Lorsqu'on applique à un système électrolytique, constitué par un mélange de plusieurs électrolytes, des forces électromotrices partant de zéro, et dont on élève progressivement la valeur, ce sont les électrolytes dont la chaleur de formation sont les plus faibles qui se décomposeront les premiers (loi de Sprague).

On peut traduire différemment cette loi en s'appuyant sur les chaleurs d'ionisation des ions en présence dans l'électrolyte ; c'est-à-dire qu'aux deux électrodes apparaîtront d'abord les ions dont les chaleurs d'ionisation sont les plus faibles.

Supposons, par exemple, qu'on se trouve en présence des différents chlorures en dissolution : $\frac{1}{2} CuCl^2 = 31,2$ cal. $= 1,353$ volts ; $\frac{1}{2} FeCl^2 = 50,1$ cal. $= 2,174$ volts ; $\frac{1}{2} ZnCl^2 = 56,6$ cal. $= 2,452$ volts ; $KCl = 101,02$ cal. $= 4,39$.

De 0 à 1,353 volts, le système électrolytique ne sera traversé par aucun courant, les forces électromotrices successivement appliquées étant inférieures à la force électromotrice de décomposition de $\frac{1}{2} CuCl^2$ dont la chaleur de décomposition (31,2 cal.) est la plus faible ; de 1,353 à 2,174 volts, $\frac{1}{2} CuCl^2$ sera seul décomposé et si l'on maintient pendant un temps suffisant, entre ces limites, la force électromotrice appliquée au système, on pourra épuiser la liqueur du cuivre qu'elle contient, et ainsi de suite.

Il est à remarquer que, pour établir l'échelle des précipitations successives des métaux, on ne tient pas compte des réactions électrolytiques secondaires ; c'est ainsi que le chlorure de potassium sera, dans cet exemple, décomposé le dernier, parce que sa chaleur de formation est 101,2 cal. (4,39 volts), alors qu'en tenant compte des réactions secondaires, il devrait se décomposer en même temps que le chlorure de zinc (2,452 volts), la force électromotrice de KCl dissous, pris isolément, n'étant que de 2,305 volts.

En d'autres termes, dans le cas d'un mélange de plusieurs électrolytes, ce sont les forces électromotrices seules correspondant aux réactions électrolytiques principales qui font loi.

Détermination par l'expérience de E. — Lorsqu'on applique à un système électrolytique, une force électromotrice ε inférieure à la valeur E calculée *à priori* par la règle de Thomson et qu'on intercale entre la source d'électricité et le système un galvanomètre très sensible, on n'aperçoit aucune indication de passage d'un courant.

Qu'on augmente alors la force électromotrice ε d'une façon insensible mais continue, il arrive un point pour lequel l'aiguille galvanométrique dévie brusquement ; qu'on maintienne, à ce moment, invariable la force électromotrice ε, l'aiguille galvanométrique restera fixe, pendant un certain temps, accusant nettement le passage, dans le système électrolytique, d'un courant continu ; à ce moment ε est plus grand que la force électromotrice cherchée E, et la formule de régime $\varepsilon = E + rI$ se vérifierait si on en connaissait tous les termes.

Supposons maintenant que les dispositions générales du système électrolytique considéré soient telles que sa résistance intérieure ait une valeur très petite (0,01 ohm par exemple) et que le galvanomètre soit assez sensible pour qu'on puisse y apprécier des courants de très faibles intensités 0,01 ampère par exemple).

Il viendra $\varepsilon = E + 0,0001$.

Comme, en général, les valeurs de E sont voisines de celles du volt si elles ne lui sont pas supérieures ; on peut admettre que la valeur de ε est égale à celle de E cherchée à 1 dix-millième près, au moins.

En réalité, dans les systèmes électrolytiques du type étudié, il existe aux électrodes une *polarisation*, dont la valeur est égale à la force contre-électromotrice du courant et qui s'oppose au passage du courant, il faut donc pour que le système soit traversé par un courant, même très faible, que la force électromotrice appliquée au système soit supérieure à cette polarisation.

Le Blanc a déterminé cette grandeur pour des dissolutions renfermant une molécule-gramme par litre.

TABLEAU XIX

Tension de polarisation ou force contre-électromotrice d'après Le Blanc

Sels	$ZnSO^4$	= 2,35 volts	$Cd(AzO^3)^2$	= 1,98 volts
	$ZnBr^2$	= 1,80 »	$CdSO^4$	= 2,03 »
	$NiSO^4$	= 2,09 »	$CdCl^2$	= 1,88 »
	$NiCl^2$	= 1,85 »	$COSO^4$	= 1,92 »
	$Pb(AzO^3)^2$	= 1,52 »	$COCl^2$	= 1,78 »
	$AgAzO^3$	= 0,70 »		
Acides	H^2SO^4	= 1,67 »	$C^2O^4H^2$	= 0,95 »
	$HAzO^3$	= 1,69 »	HBr	= 0,94 »
	H^3PO^4	= 1,70 »	HI	= 0,52 »
	HCl	= 1,31 »		
Bases	NaOH	= 1,69 »	AzH^3	= 1,74 »
	KOH	= 1,67 »		

En somme, si les deux méthodes de détermination de E entraînent chacune des causes d'erreur, et par suite ne donnent pas la valeur cherchée avec une très grande rigueur, elles n'en fournissent pas moins des indications précieuses dans les exemples où les réactions électrolytiques sont mal connues.

ÉCLAIRAGE. — CHAUFFAGE

Dosage et séparation des combinaisons cyanogénées et de leurs impuretés

Par **M. W. Feld** [1].

(*Suite et fin*) [2].

V. — Analyse du cyanogène brut.

Suivant le but poursuivi, il y a à doser une ou plusieurs des combinaisons qui se trouvent dans le cyanogène brut.

Lorsqu'il s'agit d'analyses commerciales de matières épurantes épuisées, il suffit de doser l'ammoniaque et le cyanogène total combiné au fer, cyanogène qui sera exprimé en bleu de Prusse. Quand il est question de masses contenant des alcalis ou des terres alcalines ou bien lorsqu'on a affaire à des boues cyanurées, obtenues par le procédé de Knublauch ou par un procédé similaire, il est souvent nécessaire de déterminer, en outre, la teneur en combinaisons ferrocyanurées solubles. Le dosage des combinaisons sulfurées n'a qu'une importance secondaire, du moins au point de vue commercial.

Mais lorsqu'il s'agit d'analyses industrielles, le dosage des combinaisons sulfurées, des sulfocyanures et des hyposulfites notamment, présente une réelle importance, surtout pour le fabricant de gaz.

La teneur en combinaisons sulfocyanurées du cyanogène brut, produit par un procédé quelconque, devrait être déterminée au moins aussi souvent, sinon plus souvent, que celle en bleu de Prusse. Connaissant la teneur en sulfocyanogène, le directeur de l'usine à gaz est à même de voir si et où l'exploitation laisse à désirer. Quant à l'hyposulfite, dont la formation est due, au même titre que celle du sulfocyanure, à l'oxygène contenu dans le gaz, il peut contribuer à la formation de sulfocyanogène, en agissant sur le cyanure d'ammonium dont n'est jamais privé le gaz, surtout le gaz riche en ammoniaque.

(32) $$Na^2S^2O^3 + AzH^4CAz = Na^2SO^3 + AzH^4CAzS.$$

Le sulfite se combine au soufre libre et donne, de nouveau, naissance à de l'hyposulfite.

(33) $$Na^2SO^3 + S = Na^2S^2O^3$$

1. *Cyanure alcalin libre, non combiné au fer.*

Pour doser le cyanure libre non combiné au fer, on introduit dans le ballon distillatoire, 10-20 grammes de cyanogène brut, on recouvre de 150 centimètres cubes d'eau (ou bien on porte à ce volume, dans le cas de cyanogène brut liquide), et on distille avec 60 centimètres cubes environ de solution normale de nitrate de plomb, en observant toutes les précautions indiquées plus haut. L'addition de quelques centimètres cubes de solution tri-normale de chlorure de magnésium favorise l'expulsion de l'acide cyanhydrique, mais la présence du nitrate de plomb est indispensable, parce que le cyanogène de toute provenance n'est presque jamais exempt de sulfures alcalins, fût-ce en faible quantité. On recueille l'acide cyanhydrique dans 20 centimètres cubes de soude bi-normale et on titre à l'argent déci-normal.

Si, malgré l'emploi du nitrate de plomb, le distillat était trouble ou s'il se formait, par le titrage à l'argent, un précipité noir de sulfure d'argent, on devrait traiter le distillat avec 0,5-1 gramme de carbonate de plomb. On remplit ensuite à un volume déterminé (200 centimètres cubes), on filtre sur un double filtre sec et on titre à l'argent une portion aliquote de filtrat clair.

2. *Combinaisons ferrocyanurées solubles.*

Lorsqu'il y a lieu de doser les combinaisons ferrocyanurées solubles, il faut tenir compte de la nature de la matière à examiner. Ces combinaisons se comportent différemment, suivant que le ferrocyanure soluble se trouve à l'état de sel alcalin, alcalino-terreux ou ammoniacal. Ce qu'il y a surtout à considérer, c'est qu'en chauffant ou en faisant digérer avec l'eau chaude, on ne parvient jamais à extraire la portion soluble des matières, qui renferment du soufre libre, des cyanures et des carbonates alcalins libres, des polysulfures, des hyposulfites, etc. La présence d'alcalis libres amènerait la dissolution d'une partie des combinaisons ferrocyanurées insolubles, et, de plus, ces dernières produiraient, sous l'action des combinaisons sulfurées, des sulfocyanures en quantité plus ou moins grande, suivant la température employée. L'influence désavantageuse d'une élévation de température se fait surtout sentir pour les matières qui renferment des ferrocyanures d'ammonium. Chauffés, ceux-ci perdent de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique. Mais, lorsque ces matières contiennent, à côté du ferrocyanure d'ammonium, de l'oxyde ferreux en excès ou du sulfure ferreux, la perte en acide cyanhydrique est faible, comparée à celle en ammoniaque. Cependant, il y a, dans ce cas, déplacement du rapport entre les combinaisons ferrocyanurées solubles et insolubles. A cela, il faut ajouter encore que les solutions contenant des ferrocyanures d'ammonium se laissent très difficilement filtrer, aussi bien après dilution avec de l'eau froide, qu'après ébullition ; à leur surface, il se forme constamment un fin précipité bleu. Ce dernier est dû à l'action de l'air sur le ferrocyanure d'ammonium, en ce sens qu'il semble que l'action oxydante de l'oxygène provoque la formation de ferro-ferricyanure d'ammonium insoluble. Comme les

(1) *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, vol. XLVI, p. 561, 603, 629, 642, 660.
(2) Voir *Moniteur Scientifique*, avril **1905**, p. 281.

matières épurantes contiennent toujours des quantités variables de ferrocyanure d'ammonium soluble et insoluble, il est bon de faire le dosage des combinaisons solubles, de manière à éviter les erreurs et les modifications dont il vient d'être question.

Comme il a été dit déjà antérieurement, le chlorure de magnésium constitue un moyen excellent pour empêcher des changements dans le rapport entre les constituants solubles et insolubles du cyanogène brut. Lorsqu'on traite le cyanogène par l'eau froide additionnée de chlorure de magnésium, l'alcali libre, les carbonates, les sulfures alcalins, etc., sont complètement neutralisés : il y a formation de chlorure d'ammonium et de ferrocyanure de magnésium, à côté d'hydrate, de carbonate ou de sulfure de magnésium. Ces combinaisons magnésiennes, faiblement basiques, ne déterminent ni la dissolution de combinaisons ferrocyanurées insolubles, ni la transformation de combinaisons ferrocyanurées solubles en sulfocyanures. Cependant, même en présence de chlorure de magnésium, on ne doit pas chauffer les matières à épuiser, la magnésie mise en liberté pouvant, dans ce cas, agir sur les combinaisons ammoniacales et transformer tout le ferrocyanure d'ammonium soluble en ferrocyanure insoluble.

Pour montrer l'influence de l'épuisement par le chlorure de magnésium par opposition au traitement à l'eau, on a fait un certain nombre d'essais avec une boue cyanurée. Cette boue provenait du traitement, par le sulfate ferreux, d'un gaz contenant de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide cyanhydrique.

Essai 58. — Le liquide clair, surnageant le dépôt, contenait 8,65 $(AzH^4)^4Fe(CAz)^6$ soluble, soit 7 %, calculé sur boue totale.

a) 6 grammes de boue épuisés à froid avec 158 centimètres cubes d'eau et 5 c.c. $MgCl^2$ 3N ont donné 7,05 % $(AzH^4)^4Fe(CAz)^6$ soluble ;

b) 20 grammes de boue épuisés à froid avec 400 centimètres cubes d'eau et 20 c.c. $MgCl^2$ 3N ont donné 7,10 % $(AzH^4)^4Fe(CAz)^6$ soluble ;

c) 6 grammes de boue chauffés, pendant 15 minutes, avec 150 centimètres cubes d'eau et épuisés, après refroidissement, avec addition de 5 c. c. $MgCl^2$ 3N ont donné 5,07 % $(AzH^4)^6Fe(CAz)^4$;

d) 6 grammes de boue chauffés, pendant 15 minutes, avec 150 centimètres cubes d'eau et 5 c. c. $MgCl^2$3N ont donné 0,00 % $(AzH^4)^4Fe(CAz)^6$.

Ces essais permettent de tirer les conclusions suivantes :

a) L'épuisement froid à l'eau et au chlorure de magnésium ne déplace pas les rapports de ferrocyanure d'ammonium dissous.

On a trouvé 7,05 et 7,10 % $(AzH^4)^4Fe(CAz)^6$, contre 7,14 % trouvés par l'analyse directe du liquide surnageant le dépôt.

b) En faisant bouillir avec l'eau, pendant 15 minutes, la teneur en ferrocyanure d'ammonium dissous descend de 7,1 à 5 %, c'est-à-dire de 30 % environ. L'addition ultérieure de chlorure de magnésium était destinée à rendre la solution filtrable.

c) Une ébullition de 15 minutes avec du chlorure de magnésium insolubilise la totalité du ferrocyanogène.

Dès lors, il convient de procéder de la manière suivante, pour doser les combinaisons ferrocyanurées dans le *cyanogène brut*.

On introduit dans un ballon de 300 centimètres cubes, environ 6 grammes de cyanogène brut (à l'état solide ou sous forme de boue) et on le traite, à froid, pendant 10 minutes, avec 150 centimètres cubes d'eau, additionnée, le cas échéant, de 5 centimètres cubes de chlorure de magnésium tri-normal. On remplit alors au trait de jauge, on mélange bien, abandonne au repos, pendant 15 minutes environ, et filtre. On prélève 100 centimètres cubes = 2 grammes de filtrat clair qu'on fait bouillir dans le ballon distillatoire, pendant 5-10 minutes, après addition d'environ 0,5 gr. de magnésie et 30 centimètres cubes de chlorure de magnésium tri-normal, pour détruire les cyanures libres et les sulfures.

L'addition d'oxyde de magnésium est nécessaire pour éviter des pertes en acide cyanhydrique, pertes qui pourraient se produire par suite de la décomposition de ferrocyanure d'ammonium en présence. Dans la solution bouillante, on laisse tomber lentement et en agitant constamment, 20 centimètres cubes de soude bi-normale, en veillant à ce que le précipité d'hydrate de magnésium qui se forme ne s'agglomère pas, mais soit uniformément répandu dans tout le liquide. On fait bouillir ensuite encore 5 minutes environ et on ajoute 100 centimètres cubes de chlorure mercurique déci-normal bouillant, après quoi on chauffe encore 5-10 minutes. on distille, comme il a été indiqué antérieurement, avec 20-30 centimètres cubes d'acide sulfurique tétranormal, on recueille l'acide cyanhydrique dans 20 centimètres cubes de soude bi-normale et on y détermine le cyanure de sodium par l'argent, après addition de 6 centimètres cubes d'iodure de potassium N/4.

3) *Combinaisons ferrocyanurées insolubles.*

L'analyse serait excessivement compliquée si on voulait doser séparément les combinaisons ferrocyanurées insolubles et solubles. Le résidu insoluble, provenant du dosage du ferrocyanure soluble, devrait être très soigneusement lavé, ce qui est impossible, vu la difficulté avec laquelle ces matières filtrent. C'est pourquoi il est préférable de doser, dans une prise d'essai à part, le cyanogène total combiné au fer et d'en défalquer la teneur en ferrocyanogène soluble.

Comme il a été déjà dit antérieurement, il faut, en désagrégeant le cyanogène brut, tenir compte de la teneur éventuelle en cyanure libre, non combiné au fer, et aussi du sulfocyanogène qui pourrait être en présence. Il est surtout important de veiller à ce qu'il n'y ait pas, pendant la désagrégation, transformation de ferrocyanogène en sulfocyanogène. Comme le prouvent les essais à décrire plus bas, les pertes en ferrocyanogène, par suite de la formation de sulfocyanogène, pendant la désagrégation, peuvent atteindre jusqu'à 25 % de ferrocyanogène réellement en présence. Mais ces essais montrent aussi qu'en désagrégeant le ferrocyanogène contenant du soufre par la soude à chaud, la formation de sulfocyanogène est puissamment favorisée. En traitant par la soude à froid, le sulfocyanogène ne se forme

qu'après un contact prolongé. Il s'ensuit qu'il faut procéder à la désagrégation par la soude à froid et opérer aussi rapidement que possible. On peut y arriver en triturant la matière à analyser avec la soude dans un mortier, comme il a été dit déjà à propos de l'analyse du bleu de Prusse pur. La désagrégation faite, la soude libre doit être neutralisée avant de chauffer la masse avec l'eau. Le plus simple, c'est d'ajouter à la pâte alcaline, dans le mortier, une solution de chlorure de magnésium et de transvaser alors seulement la bouillie dans le ballon distillatoire. Pour les motifs déjà précédemment indiqués, on se servira, pour déplacer l'acide cyanhydrique, d'acide sulfurique au lieu d'acide chlorhydrique.

En ce qui concerne le cyanure alcalin libre non combiné au fer, on peut l'éliminer par traitement au chlorure de magnésium, avant de désagréger avec la soude caustique. On suivra toujours ce procédé, lorsqu'il ne s'agira que de déterminer la teneur en ferrocyanogène ; il n'est pas nécessaire alors de doser séparément le cyanure alcalin libre. Dans le cas où l'on doit déterminer la teneur en cyanogène total, y compris le cyanure alcalin libre, on peut transformer le cyanure alcalin libre en ferrocyanure, en ajoutant, pendant la désagrégation, un sel ferreux à la soude caustique. Les deux procédés donnent de bons résultats, mais le dernier est préférable, parce que c'est le plus simple. Il ne faut pas oublier cependant que le sulfure ferrique agit plus lentement que l'hydrate ferreux et que l'hydrate ferrique, en présence des cyanures alcalins libres, produit du ferrocyanogène d'une manière secondaire, suivant les réactions 30 et 31. Il serait donc plus prudent d'ajouter toujours une certaine quantité de sulfate ferreux à la soude de désagrégation. Toujours est-il que ce procédé implique un dosage séparé du cyanure alcalin libre.

a) *Teneur du cyanogène brut en ferrocyanogène total, les cyanures alcalins non compris.* — Dans le cas de l'analyse de cyanogène brut à faible teneur en ferrocyanogène; — 1-15 °/₀ de bleu de Prusse — telles les matières épurantes épuisées, on prélève 2 grammes. S'agit-il de produits plus riches, on emploie pour l'analyse environ 0,5 gr. La prise d'essai est intimement broyée dans un mortier, avec 1 centimètre cube de chlorure de magnésium tri-normal et 2 centimètres cubes d'eau. On chauffe le mortier au bain-marie, jusqu'à ce que le contenu en devienne sec. Lorsque la matière à analyser renferme de la soude libre, du carbonate de sodium, de la chaux ou une substance similaire, on doit prendre une quantité un peu plus forte de chlorure de magnésium. Il va sans dire qu'en désagrégeant plus tard le bleu de Prusse, il faut prendre plus de soude caustique, vu la plus grande quantité de chlorure de magnésium employée. Lorsque le mortier est complètement froid, on broie la substance avec 5 centimètres cubes de soude huit fois normale et on en fait une bouillie fine. Comme le ferrocyanogène insoluble est très finement divisé dans le cyanogène brut, il se désagrège plus rapidement que le bleu de Prusse pur et sec. Il suffit dès lors, dans la plupart des cas, de triturer la masse pendant 5 minutes. On traite la bouillie dans le mortier par 10 centimètres cubes de chlorure de magnésium tri-normal, ajouté par petites portions et en remuant, et on transvase toute la masse, le mieux à l'aide d'eau chaude et par un large entonnoir, dans le ballon distillatoire. On y ajoute encore 20 centimètres cubes de chlorure de magnésium et de l'eau en quantité suffisante, pour avoir un volume total de 150-200 centimètres cubes, et on chauffe à peu près 5 minutes. On traite la solution bouillante par 100 centimètres cubes de chlorure mercurique déci-normal bouillant, on chauffe encore 5-10 minutes et on distille avec 30 centimètres cubes d'acide sulfurique tétra-normal. L'acide cyanhydrique, recueilli dans 20 centimètres cubes de soude bi-normal, est titré avec l'argent déci-normal, après addition de 5 centimètres cubes d'iodure de potassium. Il correspond à la teneur totale en combinaisons ferrocyanurées. Si le distillat était trouble, on ajouterait 0,5 gr. de carbonate de plomb, on porterait à un volume déterminé, on mélangerait bien et on titrerait, après filtration, la moitié du liquide par l'argent déci-normal.

b) *Teneur en cyanogène total, y compris les cyanures alcalins et le ferrocyanogène.* — Suivant la richesse de la matière, on en triture 0,5-2 gr. avec un centimètre cube de sulfate ferreux et 5 centimètres cubes de soude caustique huit fois normale, et on continue comme on a indiqué en *a*. De la teneur en ferrocyanogène total trouvé, on défalque la teneur correspondant au cyanure alcalin libre.

Il semble proprement, à première vue que, dans les deux cas, la solution de cyanure mercurique obtenue par décomposition n'est pas séparée du résidu, puisque ce dernier renferme et de l'oxyde ferrique et du soufre libre. Cependant, les essais décrits plus bas, et surtout les essais 62-64, montrent que les résultats analytiques sont identiques, qu'on sépare avant la distillation, la solution de cyanure mercurique du résidu ou qu'on soumette à la distillation toute la solution avec le résidu. Le dernier procédé est bien plus court et plus simple que le premier. De plus, il résulte des essais précédents qu'aucune impureté pouvant accompagner le cyanogène brut ne gênerait le dosage du ferrocyanogène.

4) *Combinaisons sulfurées.*

a) *Sulfure.* — 6 grammes de cyanogène brut sont soumis à la distillation avec 30 centimètres cubes de chlorure de magnésium tri-normal et l'hydrogène sulfuré mis en liberté est recueilli dans l'iode. Le résidu de la distillation est porté à 300 centimètres cubes et employé au dosage du sulfocyanure (*b*) et de l'hyposulfite (*c*).

b) *Sulfocyanure en présence d'hyposulfite.* — 100 centimètres cubes de liquide résiduaire de l'opération précédente, soit 2 grammes de substance, sont chauffés, pendant 10 minutes, avec 25 centimètres cubes de chlorure mercurique déci-normal et 0,5 gr. de magnésie, pour détruire l'hyposulfite. Après refroidissement on porte à 200 centimètres cubes et on filtre. 100 centimètres cubes de filtrat = 1 gramme de substance sont distillés avec l'acide chlorhydrique, sur l'aluminium, et l'hydrogène sulfuré dégagé est recueilli dans la solution d'iode.

c) *Hyposulfite.* — 50 centimètres cubes de liquide résiduaire de *a*, soit 1 gramme de substance, sont distillés avec l'acide chlorhydrique, en présence d'aluminium. L'hydrogène sulfuré déplacé est recueilli

dans l'iode. De la quantité d'iode employée on défalque la quantité consommée en *b* et on obtient l'hyposulfite en présence.

Pendant que le cyanogène brut de toute provenance renferme presque toujours des quantités plus ou moins fortes de sulfocyanogène, on ne trouve l'hyposulfite que dans le cyanogène brut de très mauvaise qualité.

Dans la plupart des cas, on peut donc négliger le dosage de l'hyposulfite, de même que celui du sulfure, et il suffit de déterminer le sulfocyanure seul. On procède alors de la manière suivante.

d) *Sulfocyanure seul.* — On fait bouillir 6 grammes de cyanogène brut avec 50 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes de chlorure de magnésium tri-normal, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur d'hydrogène sulfuré. On ajoute alors environ 1 gramme de magnésie et 75 centimètres cubes de chlorure mercurique déci-normal, on chauffe de nouveau 10-15 minutes, pour détruire l'hyposulfite, on laisse refroidir, remplit à 300 centimètres cubes et filtre.

Suivant la richesse en sulfocyanogène, on prélève 100 ou 50 centimètres cubes de filtrat, soit 2 ou 1 gramme de substance qu'on distille avec l'acide chlorhydrique, en présence d'aluminium.

VI. — Cyanogène brut. Données analytiques.

1) *Matière épurante épuisée provenant de Hambourg.*

a) *Cyanure d'ammonium libre évalué en bleu de Prusse.* — *Essai* 59. — 20 grammes de substance ont été distillés avec 90 c. c. $Pb(AzO^3)^2$ N/1.

Employé 8,7 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,08313 gr. = 0,41 °/₀ $Fe^7(CAz)^{18}$.

Essai 60. — Fait comme le précédent.

Employé 8,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,08218 gr. = 0,41 °/₀ $Fe^7(CAz)^{18}$.

b) *Cyanogène total sous forme de bleu de Prusse par désagrégation avec le sulfate ferreux et la soude caustique et distillation avec l'acide sulfurique.* — *Essai* 61. — 2 grammes de substance ont été triturés, pendant 5 minutes, avec 1 centimètre cube de sulfate ferreux normal et 5 centimètres cubes de soude huit fois normale. Ils ont été traités ensuite avec 10 centimètres cubes de chlorure de magnésium tri-normal et transvasés, au moyen d'eau chaude, dans le ballon distillatoire. Après addition de 20 c. c. $MgCl^2$ 3 N et ébullition, on a procédé à la décomposition par 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 et à la distillation avec 30 c. c. H^2SO^4 4 N.

Le distillat a été additionné de carbonate de plomb et porté à 200 centimètres cubes.

100 centimètres cubes = 1 gramme ont été titrés et ont consommé 13,6 c. c.

$AgAzO^3$ N/10 = 0,12996 gr. = 13,0 °/₀ $Fe^7(CAz)^{18}$.

c) *Cyanogène total sous forme de bleu de Prusse, par désagrégation avec la soude caustique, sans sulfate ferreux, et distillation avec l'acide sulfurique.* — *Essai* 62. — 2 grammes de substance ont été triturés, sans addition de $FeSO^4$, avec 5 c. c. NaOH 8 N. Pour le reste, il a été opéré comme pour l'essai précédent.

Employé 13,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,12996 gr. = 13,0 °/₀ $Fe^7(CAz)^{18}$.

Essai 63. — Fait comme le précédent.

Employé 13,7 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,1309 gr. = 13,09 °/₀ $Fe^7(CAz)^{18}$.

d) *Distillation de l'acide cyanhydrique, après filtration préalable.* — *Essai* 64. — 5 grammes de substance ont été triturés, pendant 5 minutes, avec 5 c. c. NaOH 8 N, traités par 10 c. c. $MgCl^2$ N/10 et transvasés, au moyen d'eau chaude, dans le ballon distillatoire. Après addition d'une nouvelle portion de 65 c. c. $MgCl^2$ 3 N et de 7 c. c. NaOH 8 N, ils ont été chauffés, décomposés avec 250 c.c. $HgCl^2$ N/10, portés à 500 centimètres cubes et filtrés. 200 centimètres cubes de filtrat = 2 grammes ont été distillés avec 30 c. c. H^2SO^4 4 N.

Le distillat, titré directement, sans avoir été traité par le carbonate de plomb, a consommé, pour 2 grammes de substance, 27,3 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,26087 gr. = 13,05 °/₀ $Fe^7(CAz)^{18}$.

e) *Cyanogène total sous forme de bleu de Prusse, par désagrégation avec la soude seule et distillation avec l'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique.* — *Essai* 65. — 2 grammes de substance ont été traités suivant *b* et distillés avec 60 c. c. HCl 4 N.

Employé pour la moitié 13 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,12996 gr. = 13,0 $Fe^7(CAz)^{18}$.

Essai 66. — 2 grammes de substance ont été traités suivant *d*.

200 centimètres cubes de liquide filtré = 2 grammes ont été distillés avec 60 c. c. HCl 4 N.

Employé pour la moitié 13,65 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,13 gr. = 13,04 °/₀.

f) *Ferrocyanogène sous forme de bleu de Prusse, après destruction du cyanure d'ammonium libre par le chlorure de magnésium.* — *Essai* 67. — 2 grammes de substance ont été triturés avec 1 c. c. $MgCl^2$ 3 N et 2 c. c. H^2O, desséchés au bain-marie, traités comme dans l'essai 62 et distillés avec H^2SO^4.

Employé pour la moitié 13,2 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,1261 gr. = 12,61 °/₀ $Fe^7(CAz)^{18}$.

g) *Sulfocyanure d'ammonium.* — *Essai* 68. — 10 grammes de substance ont été chauffés avec 30 c. c. $MgCl^2$ 3 N et 50 c. c. H^2O, jusqu'à disparition de l'odeur d'hydrogène sulfuré. Ils ont été additionnés ensuite de 2 gr. MgO et 25 c. c. $HgCl^2$ N/10, chauffés pendant 10 minutes, portés à 200 centimètres cubes et filtrés.

100 centimètres cubes = 5 grammes, ont été distillés avec 50 c. c. HCl 4 N, en présence d'aluminium.

8 c. c. I N/10 = 0,0304 gr. = 0,61 °/₀ AzH^4CAzS.

Essai 69. — 10 grammes de substance ont été traités comme précédemment.

Employé 8,7 c. c. I N/10 = 0,03306 gr. = 0,66 °/₀ AzH^4CAzS.

Résumé

α) *Dosage du cyanogène total* ($AzH^4CAz + Fe^7CAz^{18}$) *évalué en* $Fe^7(CAz)^{18}$.

	Désagrégé par	Distillé avec	Trouvé
b) 2 grammes . .	$FeSO^4 + NaOH$	H^2SO^4	13,00 % $Fe^7(CAz)^{18}$
c^1) 2 » . .	NaOH	»	13,00 »
c^2) 2 » . .	»	»	13,09 »
d) 5 » . .	»	»	13,05 »
Moyenne de 4 déterminations. . . .			13,04 % $Fe^7(CAz)^{18}$

β) *Dosage du* (AzH^4CAz) *seul, évalué en* $Fe^7(CAz)^{18}$.

	Distillés avec	Trouvé
a^1) 20 grammes	$Pb(AzO^3)^2$	0,41 % $Fe^7(CAz)^{18}$
a^2) 20 »	»	0,41 » »
A déduire de α		0,41 » »
Donc ferrocyanogène total. . .		12,63 % $Fe^7(CAz)^{18}$

γ) *Dosage du ferrocyanogène total seul.*

f) 2 grammes décomposés avec $MgCl^2$, désagrégés par NaOH, distillés avec H^2SO^4 12,61 % $Fe^7(CAz)^{18}$.

Conclusions

1. On voit par ces essais que le dosage du ferrocyanogène par différence *a* et *b* ou *a* et *c* donne exactement les mêmes résultats que le dosage direct, après élimination du cyanure libre d'après *f*.

2. Les essais *b* et *c* montrent que l'essai de désagrégation, avec addition de sulfate ferreux, donne les mêmes résultats que les essais sans cette addition. Par conséquent, la matière examinée renfermait une quantité suffisante de combinaisons ferreuses, pour transformer le cyanure libre en présence de ferrocyanure.

3. Les essais *e* permettent de constater que la teneur en sulfocyanure d'ammonium est si faible que cette combinaison n'exerce aucune influence sur la distillation avec l'acide chlorhydrique.

4. Les essais *b*, *c*, *e* et *f* prouvent qu'en distillant directement avec les acides, sans filtration préalable, le distillat doit être traité par le carbonate de plomb, avant d'être titré avec la solution d'argent. D'autre part, il résulte de l'essai *d* qu'après filtration, le distillat se laisse titrer directement, sans devoir être traité d'abord au carbonate de plomb.

2) *Second échantillon de matière épurante épuisée provenant de Hambourg.*

La distillation avec l'acide chlorhydrique a donné les résultats suivants.

Essai 70. — a) *Dosage du cyanogène total* ($AzH^4CAz + Fe^7(CAz)^{18}$ *calculé comme* $Fe^7(CAz)^{18}$.

	Désagrégé par	Distillé avec	Trouvé
1. 6 grammes . .	$FeSO^4$ et NaOH	HCl	12,52 % $Fe^7(CAz)^{18}$
2. 6 » . .	NaOH	»	12,71 » »
3. 6 » . .	»	»	12,61 » »
4. 6 » . .	»	»	12,67 » »
5. 2 » . .	»	»	12,62 » »
Moyenne de 5 analyses.			12,62 % $Fe^7(CAz)^{18}$

Essai 71. — b) *Dosage de* AzH^4CAz *seul, évalué en* $Fe^7(CAz)^{18}$.

	Distillé avec	Trouvé
1. 10 grammes	$Pb(AzO^3)^2$	0,65 % $Fe^7(CAz)^{18}$
2. 10 »	»	0,66 » »
A déduire de *a*		0,66 » »
Donc ferrocyanogène total . .		11,96 % $Fe^7(CAz)^{18}$

c) *Dosage du ferrocyanogène total seul.*

	Décomposé avec	Désagrégé par	Distillé avec	Trouvé
2 grammes .	$MgCl^2$	NaOH	HCl	11,86 % $Fe^7(CAz)^{18}$

L'analyse complète de la matière a donné les résultats suivants :

	I	II
AzH^4CAz	0,66 %	0,67 %
$Fe^7(CAz)^{18}$	11,96 »	11,86 »
AzH^4SH	0,007 »	
$(AzH^4)^2S^2O^3$	» »	» »
AzH^4CAzS.	0,67 »	0,62 »

3) *Cyanogène brut par le procédé Knublauch modifié par Foulis.*

Essai 73. — a) *Dosage du cyanure de sodium libre.*

		I	II	III	Moyenne
Substance employée	gr.	1,0023	1,0074	0,9985	
Distillé avec $MgCl^2 3N$	cc.	5,00	5,00	5,00	
Employé $AgAzO^3 N/10$	cc.	0,45	0,50	0,45	
Correspondant à NaCAz en grammes		0,44	0,49	0,44	
» » en °/₀		0,44	0,48	0,45	0,46 °/₀
Correspondant à $Fe^7(CAz)^{18}$					0,45 °/₀

Essai 74. — b) *Dosage du ferrocyanure de sodium soluble.* — La prise d'essai a été dissoute dans l'eau froide, le liquide obtenu a été dilué à 300 centimètres cubes et filtré. 150 centimètres cubes de filtrat, soit la moitié, ont été chauffés légèrement avec 25 c. c. $MgCl^2$ 3 N et bouillis, pendant 5 minutes, avec 5 c. c. NaOH 8 N. Addition de 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 chaud, ébullition pendant 5 minutes, distillation avec 45 c. c. HCl 4 N. Le distillat pouvait être titré sans avoir dû être traité par $PbCO^3$.

		I	II	III	Moyenne
Substance employée	gr.	1,0000	1,0062	1.0091	
Décomposé et distillé la moité	gr.	0,5	0,5031	0,5045	
Employé $AgAzO^3$ N/10	cc.	20,0	20,05	20,05	
Trouvé $Na^4Fe(CAz)^6$ en grammes		0,2027	0,2031	0,2031	
» » en °/₀		40,54	40,39	40,27	40,40
Correspondant à $Fe^7(CAz)^{18}$					38,10 °/₀

c) *Dosage du ferrocyanogène total.*

La prise d'essai a été triturée avec 5 c. c. NaOH 8 N, additionnée de 30 c. c. $MgCl^2$ 3 N, transvasée, au moyen d'eau chaude, dans le ballon distillatoire, chauffée 15 minutes, décomposée par 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 et distillée avec 45 c. c. HCl 4 N.

		I	II	III	Moyenne
Substance employée	gr.	0,5054	0,4931	0,5031	
Employé $AgAzO^3$	cc.	25,25	24,6	25,1	
Trouvé $Fe^7(CAz)^{18}$	gr.	0,2413	0,2351	0,2398	
» »	°/₀	47,74	47,76	47,68	47,70
A déduire $Fe^7(CAz)^{18}$ soluble d'après *b*	°/₀	38,10	38,10	38,10	
» » » à l'état de NaCAz d'après *a*	°/₀	0,45	0,45	0,45	
Trouvé $Fe^7(CAz)^{18}$	°/₀	9,19	9,21	9,13	9,18

d) *Pas de sulfure de sodium en présence.*

e) *Dosage du sulfocyanure de sodium.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai	gr.	3,0	3,0	
Distillé	gr.	1,0	1,0	
Employé I N/10	cc.	0,4	0,4	
Trouvé NaCAzS	gr.	0,00158	0,00158	
» »	°/₀	0,16	0,16	0,16

Résultats obtenus

	I	II	III	Moyenne
NaCAz	0,44	0,48	0,45	0,46
$Na^4Fe(CAz)^6$ soluble	40,54	40,39	40,27	40,40
$Fe^7(CAz)^{18}$ insoluble	9,19	9,21	9,13	9,18
NaCAzS insoluble	0,16	0,16		0,16

Ici aussi, les résultats obtenus concordent bien Le produit a été obtenu par évaporation de la boue cyanurée, jusqu'à cristallisation de ferrocyanure de sodium soluble.

4) *Cyanogène brut par le procédé Knublauch modifié par Walther Feld.*

a) *Absence de cyanure de calcium libre.*

b) *Combinaisons ferrocyanurées solubles.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai	gr.	5,0	5,0	
Distillé	gr.	0,5	0,5	
Employé $AgAzO^3$ N/10	cc.	17,3	17,3	
Trouvé $Ca^2Fe(CAz)^6$	gr.	0,16854	0,16854	
» »	%	33,71	33,71	33,71

c) *Combinaisons ferrocyanurées totales.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai	gr.	0,5	0,5	
Employé $AgAzO^3$ N/10	cc.	17,9	18,0	
Trouvé $Ca^2Fe(CAz)^6$	gr.	0,1744	0,1753	
» »	%	34,88	35,06	34,97
A déduire $Ca^2Fe(CAz)^6$ d'après *b*	%	33,71	33,71	33,71
Insoluble sous forme de $Ca^2Fe(CAz)^6$	%	1,17	1,35	1,26
Correspondant à $Fe^7(CAz)^{18}$	%	1,15	1,33	1,24

d) *Sulfhydrate de calcium.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai	gr.	6,0	6,0	
Employé I N/10	cc.	0,4	0,4	
Trouvé $Ca(SH)^2$	gr.	0,00106	0,00106	
» »	%	0,02	0,02	0,02

e) *Sulfocyanure de calcium.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai	gr.	1,0	1,0	
Employé I N/10	cc.	1,4	1,3	
Trouvé $Ca(CAzS)^2$	gr.	0,00546	0,00507	
» »	%	0,54	0,51	0,51

RÉSUMÉ

		I	II	Moyenne
$Ca(CAz)^2$	%	0.0	0,0	0,0
$Ca^2Fe(CAz)^6$ soluble	%	33,71	33,71	33,71
$Fe^7(CAz)^{18}$ insoluble	%	1,15	1,33	1,21
$Ca(SH)^2$ »	%	2,02	0,02	0,02
$Ca(CAzS)^2$ »	%	0,54	0,51	0,53

Ce produit a été obtenu par lavage du gaz avec un mélange, préparé en dehors du laveur, de sulfate ferreux et de chaux, et évaporation subséquente de la boue jusqu'à cristallisation.

5) *Eau ammoniacale de Brême.*

Essai 76. — a) *Combinaisons ferrocyanurées totales.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai	cc.	50,0	56,0	
Employé $AgAzO^3$ N/10	cc.	0,6	0,55	
Trouvé $Fe^7(CAz)^{18}$	gr.	0,00574	0,00526	
$Fe^7(CAz)^{18}$ par litre	gr.	0,1148	0,1052	0,11

b) *Ammoniaque totale.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai.	cc.	10,0	10,0	
Employé HCl N/10	cc.	25,4	25,3	
Trouvé AzH^3	gr.	0,4318	0,4301	
AzH^3 par litre	gr.	43,18	43,01	43,10

c) *Sulfhydrate d'ammonium.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai.	cc.	10,0	10,0	
Employé I N/10	cc.	38,5	38,8	
Trouvé AzH^4SH	gr.	0,0982	0,0989	
AzH^4SH par litre	gr.	0,0982	0,989	0,985

d) *Sulfocyanure d'ammonium.*

		I	II	Moyenne
Prise d'essai.	cc.	12,5	12,5	
Employé I N/10	cc.	2,7	2,7	
Trouvé AzH^4CAzS.	gr.	0,0102	0,0102	
AzH^4CAzS par litre	gr.	0,082	0,082	0,082

Résumé

$Fe^7(CAz)^{18}$	0,11	gramme par litre
AzH^3	43,10	» »
AzH^4SH	0,985	» »
AzH^4CAzS	0,082	» »

VII. — Manière de se comporter des combinaisons ferrocyanurées dans les matières épurantes épuisées lors de la désagrégation par les alcalis caustiques.

Les essais suivants sont destinés à rechercher le meilleur mode de désagrégation, à étudier les combinaisons sulfurées qui se forment pendant la désagrégation et à voir surtout s'il y a formation de combinaisons sulfocyanurées, formation qui a pour conséquence des pertes en ferrocyanogène.

Pour tous ces essais, il a été fait usage d'une seule et même matière épurante, dont la teneur en ferrocyanogène, en sulfocyanogène et autres combinaisons sulfurées a été directement déterminée, d'après le procédé décrit plus haut.

Le ferrocyanogène a été déterminé dans 2 grammes de substance, par décomposition avec le chlorure mercurique et distillation ; les combinaisons sulfurées, y compris les sulfocyanures, ont été dosés dans 6 grammes de substance, par distillation avec l'acide chlorhydrique, en présence d'aluminium.

		I	II	Moyenne
Cyanogène total [$AzH^4CAz + Fe^7(CAz)^{18}$] évalué en $Fe^7(CAz)^{18}$ . . .	%	12,61	12,62	12,615
AzH^4SH évalué en NaSH	%	0,008		0,068
AzH^4CAzS évalué en NaCAzS	%	0,67	0,66	0,665
$(AzH^4)^2S^2O^3$ évalué en $Na^2S^2O^3$.	%	0,07	0,00	0,000

Les deux analyses ont été faites à quatorze jours d'intervalle ; pour voir si la matière épurante épuisée, conservée dans un flacon bien fermé, ne subissait pas de modifications à la longue.

Essai 77. — Trituration avec la soude caustique froide, neutralisation par le chlorure de magnésium, ébullition.

Tout d'abord, il s'agissait de voir si et combien de sulfocyanogène il se forme dans le dosage du ferrocyanogène par le nouveau procédé. Cet essai a été nécessaire pour déterminer si la teneur en cyanogène total trouvé par le nouveau procédé, c'est-à-dire 12,61 % $Fe^7(CAz)^{18}$, est bien réellement exacte, s'il n'y a pas, en d'autres termes, pertes en cyanogène par suite de la formation de sulfocyanogène.

1. 6 grammes de substance ont été triturés, pendant 5 minutes, avec 5 c. c. NaOH 8 N, additionnés de 30 c. c. $MgCl^2$ 2 N et transvasés, au moyen d'eau froide, dans le ballon distillatoire. Addition d'une nouvelle quantité de 60 c. c. $MgCl^3$ 3 N et de 10 c. c. NaOH 8 N et distillation pendant 15 minutes. Il

n'y avait pas mise en liberté d'acide cyanhydrique, d'où il résulte que tout le cyanure d'ammonium a été transformé en ferrocyanure.

On a décomposé alors avec 300 c. c. $HgCl^2$ N/10 bouillant, porté, après refroidissement, à 600 c. c. et filtré. Le filtrat était clair et limpide. . . .

a) Dosage du ferrocyanogène. 100 c. c. de filtrat clair = 1 gramme, ont été distillés avec HCl.

Employé 13,25 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,1266 gr. = 12,66 $^0/_0$ $Fe^7(CAz)^{18}$.

b) Dosage du sulfocyanogène (1) 100 centimètres cubes de filtrat = 1 gramme ont été distillés avec HCl, en présence d'aluminium.

Employé 1,5 c. c. I N/10 = 0,00607 gr. NaCAzS = 0,61 $^0/_0$.

2. Fait comme le précédent.

a) Employé pour le dosage du cyanogène total sous forme de $Fe^7(CAz)^{18}$, 13,2 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,1261 gr. = 12,61 $^0/_0$ $Fe^7(CAz)^{18}$.

b) Employé pour le dosage du sulfocyanogène.

1,65 c. c. I N/10 = 0,00664 gr. = 0,67 $^0/_0$ NaCAzS.

Il résulte de ces essais qu'en opérant la désagrégation avec les précautions indiquées, le nouveau procédé ne donne pas naissance à du sulfocyanogène.

Il s'agissait de rechercher ensuite jusqu'à quel point la matière éprouve des modifications, lorsqu'elle est traitée à l'eau chaude ou chauffée plus ou moins longtemps avec de l'eau, après trituration avec la soude froide et avant neutralisation par le chlorure de magnésium.

Essai 78. — Traitement à froid par la soude et agitation, pendant 10 minutes, avec l'eau chaude, avant l'addition de $MgCl^2$. 6 grammes de substance ont été triturés avec 5 c. c. NaOH 8 N, transvasés, au moyen d'eau chaude, dans le ballon distillatoire, abandonnés au repos, pendant 10 minutes, en agitant souvent, portés à 600 centimètres cubes, après refroidissement, et distillés.

Le filtrat était brun foncé, transparent.

a) Dosage du ferrocyanogène, 200 centimètres cubes = 2 grammes ont été décomposés par $MgCl^2$ et $HgCl^2$ et distillés avec HCl.

La moitié du distillat = 1 gramme = 12,5 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,1204 gr. = 12,04 $^0/_0$ $Fe^7(CAz)^{18}$.

b) Dosage du sulfure de sodium, 100 centimètres cubes = 1 gramme ont été distillés avec 30 c. c. $MgCl^2$ 3 N. Employé 2,5 c. c. I N/10 = 0,00825 gr. = 0,82 $^0/_0$ NaSH.

c et *d*) 200 centimètres cubes = 2 grammes, ont été chauffés avec $MgCl^2$, pour décomposer le sulfure, refroidis, portés à 400 centimètres cubes et filtrés.

c) 200 centimètres cubes de $c + d$ = 1 gramme ont été chauffés avec 25 c. c. $HgCl^2$ N/10 et 0,5 gr. MgO, pour décomposer $Na^2S^2O^3$, portés à 400 centimètres cubes et filtrés. 200 centimètres cubes de liquide filtré = 0,5 gr. ont été employés pour le dosage de NaCAzS, et distillés, dans ce but, avec HCl, en présence d'aluminium.

Employé 2,9 c. c. I N/10 = 0,01175 gr. = 2,35 $^0/_0$ NaCAzS.

d) 100 centimètres cubes de $c + d$ = 0,5 gr. ont été distillés avec HCl, en présence d'aluminium.

Employé pour NaCAzS + $Na^2S^2O^3$	4,6 cc. IN/10
A déduire pour NaCAzS d'après *c*	2,9 cc. »
Donc employé pour $Na^2S^2O^3$	1,7 cc. IN/10
= 0,0067 grammes = 1,34 $^0/_0$ $Na^2S^2O^3$	

Essai 79. — Traitement à froid avec NaOH et ébullition avec l'eau avant l'addition de $MgCl^2$.

5 grammes ont été triturés avec 5 c. c. NaOH 8 N, transvasés, au moyen d'eau chaude, dans le ballon distillatoire et chauffés à l'ébullition. Cette dernière opération a été faite pendant 2 minutes environ.

Il a été chauffé ensuite, pendant 15 minutes, avec 75 c. c. $MgCl^2$ 3 N, et, pendant 10 minutes, avec 250 c. c. $HgCl^2$ N/10. Après refroidissement, on a porté le volume à 500 centimètres cubes et filtré.

a) 200 centimètres cubes = 2 grammes ont été prélevés pour le dosage du ferrocyanogène. Employé pour la moitié 12,0 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,1147 gr. = 11,47 $^0/_0$ $Fe^7(CAz)^{18}$.

b) 100 centimètres cubes = 1 gramme prélevés pour le dosage du sulfocyanogène ont consommé 6,55 c. c. I N/10 = 0,0265 gr. = 2,65 $^0/_0$ NaCAzS.

Essai 80. — Traitement à froid avec NaOH et ébullition avec l'eau, pendant 15 minutes, avant l'addition de $MgCl^2$.

6 grammes ont été triturés avec 5 c. c. NaOH 8 N, transvasés, au moyen d'eau chaude, dans le ballon distillatoire, chauffés à l'ébullition, pendant 15 minutes, portés à 300 centimètres cubes et filtrés.

Le filtrat était brun noir.

a) Dosage du ferrocyanure, 100 c. c. = 2 grammes.

Employé pour la moitié 11,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,1108 gr. = 11,08 $^0/_0$ $Fe^7(CAz)^{18}$.

b) Dosage du sulfure de sodium 100 centimètres cubes = 2 grammes = 5,25 c. c. I N/10 = 0,0173 gr. = 1,73 $^0/_0$ NaSH.

c) Dosage du sulfocyanogène 100 centimètres cubes = 2 grammes.

Employé pour le quart 4,2 c. c. I N/10 = 0,01701 gr. = 3,4 $^0/_0$ NaCAzS.

d) Dosage de l'hyposulfite 100 centimètres cubes = 2 grammes.

Employé pour le quart (NaCAzS + $Na^2S^2O^3$)	8,5 cc. IN/10
A déduire pour NaCAzS.	4,2 cc. »
Donc employé pour $Na^2S^2O^3$	4,3 cc. IN/10
= 0,0169892 grammes = 3,4 $^0/_0$ $Na^2S^2O^3$.	

(1) Comme le liquide a été bouilli, pendant la désagrégation avec $MgCl^2$ et avec $HgCl^2$, il ne pouvait y avoir en présence d'autres combinaisons sulfurées que le sulfocyanogène.

Essai 81. — Traitement à froid avec NaOH, 20 minutes d'ébullition, avant l'addition de $MgCl^2$. Filtrat noir vert. Résultats obtenus.

$Fe^7(CAz)^{18}$	10,22 %
NaSH	8,91 »
NaCAzS	5,18 »
$Na^2S^2O^3$	6,34 »

En présence des résultats des essais 77-81, il a paru désirable de voir quelles sont les pertes en ferrocyanogène, par suite de la formation de sulfocyanogène, lorsqu'on fait la désagrégation par les méthodes actuellement suivies.

Essai 82. — Désagrégation d'après Moldenhauer-Leybold. Traitement à 45°, pendant 5 heures, avec NaOH et Na^2CO^3.

Résultats obtenus, en unités %.

$Fe^7(CAz)^{18}$	11,38 %
NaSH	0,36 »
NaCAzS	2,94 »
$Na^2S^2O^3$	2,20 »

Essai 83. — Traitement, pendant 5 heures, avec NaOH et Na^2CO^3 au bain-marie chauffé à 90°.
Résultats obtenus.

$Fe^7(CAz)^{18}$	5,74 % (1)
NaSH	0,13 »
NaCAzS	2,87 »
$Na^2S^2O^3$	7,98 »

Essai 84. — Fait comme le précédent, mais à l'ébullition.
Résultats obtenus :

$Fe^7(CAz)^{18}$	— % (1)
NaSH	0,28 »
$NaCAzS^2$	4,01 »
$Na^2S^2O^3$	9,64 »

Essai 85. — Désagrégation d'après Knublauch. Traitement avec NaOH, pendant 15-16 heures, à la température ordinaire.
Résultats obtenus :

	I	II
$Fe^7(CAz)^{18}$	11,75	11,94
NaSH	0,26	0,91
NaCAzS	1,50	1,22
$Na^2S^2O^2$	0,87	2,86

Essai 86. — Désagrégation avec l'oxyde mercurique, d'après le procédé Rose-Finkener, modifié par Drehschmidt.

1. 15 minutes d'ébullition.

10,5 % $Fe^7(CAz)^{18}$ — 0,25 % NaCAzS.

2. 20 minutes d'ébullition.

11,8 % $Fe^7(CAz)^{18}$ — 0,65 % NaCAzS.

3. 30 minutes d'ébullition.

12,04 % $Fe^7(CAz)^{18}$ — 0,65 % NaCAzS.

Il y a lieu de faire observer que, vers la fin de l'opération, l'oxyde mercurique agit plus lentement qu'au début, d'où teneur en $Fe^7(CAz)^{18}$, comparée à celle trouvée par la méthode, de 0,6 % plus faible. D'autre part, il n'y a point formation de sulfocyanogène.

Ces derniers essais permettent de tirer les conclusions suivantes.

En présence de soufre, le bleu de Prusse est partiellement transformé en sulfocyanogène, sous l'influence des alcalis caustiques froids, à la longue seulement. Avec l'élévation de la température, les pertes en bleu de Prusse, par suite de la formation de sulfocyanogène, augmentent rapidement et deviennent assez considérables, lorsque la désagrégation avec la soude caustique, même en solution diluée, se fait à l'ébullition, fût-ce pendant un temps très court.

Ces essais prouvent aussi que le nouveau procédé se prête très bien à l'analyse de combinaisons cyanogénées et de produits contenant du cyanogène ; il ne laisse rien à désirer, au point de vue de la rapidité et de l'exactitude.

---

(1) Dans ces deux cas, la quantité de soude caustique employé n'était pas suffisante pour désagréger le bleu de Prusse, la majeure partie de la soude ayant été retenue par le soufre.

Sur la détermination du rendement en coke de la houille et des briquettes.

Par MM. E. J. Constam et R. Rougeot.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, p. 737, **1904**.)

On sait que la détermination du rendement en coke des combustibles solides est un des éléments importants de leur analyse. Si l'on tient compte, indépendamment de la quantité, de l'aspect et des propriétés du coke obtenu, on peut, connaissant la provenance du charbon, en déterminer l'espèce ; on peut dire si c'est un charbon à gaz, à longue flamme, une houille grasse ou maigre ; on peut enfin être fixé sur ses emplois pour l'industrie (Schöndorff, *Preuss. Zeit.*, XXIII, 135, Muck, *Chemie der Steinkohlen*, p. 14).

On sait aussi, depuis longtemps, qu'il n'est possible d'obtenir des résultats concordants et comparables que si les distillations sont effectuées dans des conditions expérimentales absolument déterminées. Mais les méthodes préconisées sont si nombreuses que l'on ne peut, actuellement, comparer entre elles les données rassemblées par les savants français, allemands, anglais, belges et américains.

Pour beaucoup d'emplois, pratiques on désire connaître le rendement en gaz (von Jüptner, *Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialen*, p. 424), c'est-à-dire la quantité de composants volatils que fournissent 100 parties de combustible, supposé sec et exempt de cendres, lors de la distillation. C'est ainsi, par exemple, que, d'après les prescriptions belges, les charbons pour les chemins de fer de l'état doivent renfermer au moins 18 % de composants volatils.

Nous nous sommes donc proposé de déterminer le rendement en coke et en gaz d'un grand nombre d'échantillons de houilles et de briquettes, en opérant d'après les méthodes en usage en Allemagne, en France et en Belgique, afin de pouvoir comparer nos résultats. A ces procédés nous avons ajouté la méthode américaine (*J. am. chem. soc.*, XXI, 1122) en usage général aux Etats-Unis depuis 1899.

Nous décrirons d'abord exactement les méthodes puis nous extrairons quelques chiffres des centaines d'analyses que nons avons effectuées.

C'est la méthode de Muck.(Muck, *loc. cit.*, p. 10) qui est utilisée en Allemagne, en Autriche et en Suisse pour déterminer le rendement en coke. L'auteur décrit son procédé en ces termes : On place un gramme de charbon finement pulvérisé dans un creuset de platine taré, haut d'au moins 3 centimètres et muni d'un couvercle. On chauffe sur la flamme d'un bec Bunsen ordinaire, mais la flamme doit avoir au moins 18 centimètres de haut, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz combustibles ; on laisse alors refroidir et l'on pèse. Toute l'opération s'effectue en quelques minutes, il faut seulement observer les trois règles ci-dessous :

1° La hauteur de la flamme peut dépasser 18 centimètres, mais ne doit jamais être inférieure à cette limite ;

2° La surface du creuset doit être en bon état, il doit supporté sur un triangle en fil mince ;

3° Le fond du creuset ne doit pas être distant de plus de 3 centimètres du sommet du brûleur.

D'après notre expérience, ces préceptes, qui sont répétés mot pour mot dans le célèbre manuel de Lunge, ne sont pas suffisants pour obtenir des résultats comparables avec tous les charbons. Il faut ajouter que le diamètre du fond du creuset ne doit pas être inférieur à 24 millimètres.

Pour le prouver, nous donnons ci-dessous un certain nombre de déterminations effectuées les unes avec deux creusets de 22 millimètres de diamètre au fond et de 35 millimètres de hauteur, les autres avec deux creusets de 24 millimètres de diamètre au fond et de 40 millimètres de hauteur. Les essais ont été effectués suivant les prescriptions de Muck sur des charbons employés dans l'usine à gaz de Zurich.

TABLEAU I

Charbon	Rendement en coke					
	Creuset de 22/35 millimètres			Creuset de 24/40 millimètres		
	I	II	Moyenne	I	II	Moyenne
Boghead « Math. Stinnes	68,28	68,50	68.89	66,74	66,95	66,84
Cannelcoal « Professor »	65,05	64,27	64,16	61,16	61,01	61,08
Boghead de la Tyne	55,51	55,50	55,50	55,50	55,93	55,56
Boghead de la Mersey	55,02	55,22	55,12	52,52	52,71	52,62
Charbon à gaz de la Norfield	66,05	66,36	66,22	64.50	64,25	64,37
» de Ruhr	69,25	69,51	69.38	66,34	66.20	66,27
» de la Saar Comphauser	66,99	67,03	67,01	64,41	64,36	64,38
» » Dudweiler	68,50	68,27	68.38	66.85	67,03	66.27
» » Heinitz	68,22	68,46	68,34	65,03	65,20	65,11
» » Dechen	65,98	66,04	66,01	63,80	63,60	63,70
» » Frankenholz	68,28	67,94	68,09	64,99	64,75	64,87
» » Heinitz	68,15	68,31	68,23	65,77	65,80	65,75

Avec les petits creusets, le rendement en coke est, en moyenne, de 2-3 % plus élevé, il est aussi plus élevé qu'on ne le trouve en pratique ; il faut donc préférer la dimension de creusets que nous indiquons.

Dans les charbonnages de la Westhphalie et du Rhin, on se sert aussi, au lieu de la méthode de Muck, de celle de Bläh. C'est une modification de la précédente ; on porte à 6-9 centimètres la distance entre le fond du creuset et le sommet du brûleur. Au laboratoire minier de Bochum, le directeur du laboratoire, professeur Broockmann, a bien voulu expérimenter cette méthode devant l'un de nous. Le creuset (22/35 millimètres environ) est fermé par un couvercle à rebord et ce couvercle est percé d'un trou de 2 millimètres de diamètre. La flamme a 18 centimètre de hauteur totale, le fond du creuset est à 6 centimètres du brûleur. De la sorte le creuset lui même se trouve dans la zone supérieure d'oxydation de la flamme. On cesse de chauffer quand la petite flamme qui sort du trou du couvercle s'éteint.

Un grand avantage de cette méthode, que nous nommerons méthode de Bochum, c'est que les résultats en sont très concordants et qu'elle est plus facile que celle de Muck. On ne fait varier que très peu varier le rendement en coke en plaçant le creuset 1 centimètre plus haut ou plus bas, en prenant un creuset un peu plus grand ou un peu plus petit ou en chauffant encore 1/2 ou 1 minute après que la flamme sortant du creuset est éteinte.

Les rendements en coke obtenus par la méthode de Bochum sont de 2-3 % inférieurs à ceux que donne la méthode de Muck. Pour déterminer lequel des deux procédés donnait le chiffre le plus rapproché de celui des usines à gaz, nous avons remis un certain nombre d'échantillons au directeur de l'usine à gaz de Zurich.

Ils ont été distillés dans une petite installation d'essais qui se trouve dans cette usine et qui est la propriété de l'Union suisse des industriels s'occupant du gaz et de l'eau. Les essais étaient effectués sur 1 kilogramme de charbon.

Nous saisissons cette occasion pour remercier ici M. Weiss, directeur de l'usine et M. Ott, son assistant, pour leur obligeance.

Le tableau ci-dessous montre que la méthode de Bochum donne en général, des résultats plus satisfaisants que celle de Muck.

Voici comment l'on procède en Belgique, d'après une communication particulière de M. Picard, chef d'exploitation des chemins de fer de l'état, à Bruxelles.

On place 1 gramme de houille grasse ou 2 grammes de houille maigre dans un creuset en porcelaine qu'on ferme ensuite avec son couvercle. Ce creuset est alors placé dans un autre plus grand et l'intervalle est rempli de charbon de bois. Le tout est alors placé durant 1/2 heure dans une moufle, chauffée en gaz à 1050°.

TABLEAU II

Charbon	Rendement en coke				
	Méthode Muck Tab. I.	Méthode de Bochum			Essai à l'usine
		I	II	Moyenne	
Boghead Math. Stinnes	66,84	63,48	63,51	63,50	65,0
Cannelcoal de la Ruhr	61,08	59,98	59,72	59,85	59,5
Boghead de la Tine	55,86	52,10	52,31	52,20	55,5
Cannelcoal de Mersey	52,62	50,76	50,54	50,65	52,0
Charbon à gaz de Norfield	64,37	61,10	61,28	61,19	62,5
» de la Ruhr	66,27	63,89	63,62	63,75	64,0
» de la Saar Camphauser	64,38	61,59	61,37	61,46	63,0
» » Dudweiler	66,94	63,18	62,92	63,05	66,0
» » Heinitz	65,11	63,17	63,08	63,13	64,5
» » Dachen	63,76	60,90	61,13	61,01	63,5
» » Frankenholz	64,87	62,07	61,88	61,98	61,5
» » Heinitz	65,78	62,63	62,50	62,56	63,0
» du Palatinat Saint-Ingbert	66,16	64,66	64,45	64,55	65,0
» » Consolid. Norfeld	63,42	64,47	64,62	64,54	65,5
» de la Ruhr mélangé	69,98	68,50	68,33	68,51	69,0

On prend comme rendement en gaz la perte de poids, déduction faite de l'humidité.

Nous avons trouvé qu'il est très difficile d'obtenir les résultats concordants par cette méthode.

Une commission analytique spéciale a déterminé pour les Etats-Unis une méthode de détermination des composés volatils de la houille ; c'est une modification du procédé de Hinrichs (*Zeits. anal. Chem.*, **1869**, 133). On place 1 gramme de charbon pulvérisé et non desséché dans un creuset de platine pesant 20-30 grammes et muni d'un couvercle fermant bien. On chauffe alors 7 minutes à l'abri de courants d'air. La flamme doit avoir 20 centimètres de long, le creuset doit être supporte par un triangle en platine à 6 8 centimètres du sommet du brûleur. La flamme doit sortir du creuset dont l'intérieur doit rester couvert de carbone. La perte de poids, diminuée de la teneur en humidité, donne la proportion de composants volatils.

Les résultats qu'on obtient ainsi sont très voisins de ceux qu'on obtient industriellement.

La concordance des chiffres est excellente, comme le montre le tableau IV.

TABLEAU III (méthode belge)

Charbon	Rendement en coke		
	I	II	Moyenne
Charbon de la Ruhr I	73,85	72,87	73,36
» » II	73,81	73,97	73,89
Briquettes de la Ruhr E. T	82,19	81,81	82,00
» » Z. E.	82,55	82,59	82,72
» du Haut-Rhin H. St. Strasbourg	80,66	81,68	81,17
» » » Rheinau	79,37	79,19	79,28
Charbon de la Saar Altenwald	68,07	68,10	68,08
» » Brefeld	67,82	67,09	67,45
» » Dudweiler	66,95	67,15	67,06
» » König	63,42	63,82	63,62
Briquettes belges H. H.	84,45	83,41	63.93
» » M. B. B.	83,46	83,44	83,45

TABLEAU IV (méthode américaine)

Charbon	Randement en coke		
	I	II	Moyenne
Chàrbon de la Ruhr Consolidation	71,14	71,36	71,25
Briquettes de la Ruhr D. T.	82,48	82.37	82,42
» » E. T.	79,71	79,26	79.48
» du Haut-Rhin H.	78,02	77,94	77,98
» » H. S. E. Rheinau.	74,20	74,15	74,17
» » » Strasbourg.	80,17	80,09	80,13
Charbon de la Saar Altenwald I	64,64	64,47	64,55
» » » II	66,49	66,48	66,48
» » Heydt	58,37	58,24	58,30
» » Kl. Rosseln I.	61,58	61,58	61,58
» » » II	57,42	57,51	57,47
Anthracite français Ostricourt	89,13	89,00	89,06

Dans le tableau V on a réuni un certain nombre de déterminations effectuées par les quatre méthodes indiquées. Les quatre dernières colonnes de ce tableau renferment les rendements en gaz exprimés en °/₀ de matière combustible. Les nombres indiqués sont la moyenne de deux ou plusieurs déterminations.

Il résulte de cette étude que la méthode de Muck donne, sans exception des chiffres plus élevés que les trois autres méthodes et cela de 2 à 3 °/₀.

On sait qu'en général le rendement pratique en coke est aussi inférieur à celui auquel conduit la méthode de Muck. Le procédé de Bochum se rapproche donc plus de la réalité que celui de Much. De plus les résultats obtenus par la méthode de Bochum sont plus voisins que ceux de Muck des chiffres que fournissent les méthodes belges et américaines.

Nous estimons donc qu'elle s'impose à l'emploi général, surtout aussi en raison de sa simplicité et de la concordance des résultats.

TABLEAU V

Charbon	Rendement en coke (méthode)				Rendement en gaz (méthode)			
	Muck	Bochum	Belge	Améric.	Muck	Bochum	Belge	Améric.
Charbon de la Ruhr. Consolidation	74,2	72,8	—	71,3	26,7	28,2	—	29,1
Briquettes de la Ruhr D. T.	86,5	83,1	—	82,4	13.6	17,3	—	18,1
» » E. T. I.	84,3	82,5	82,8	—	16,8	18,8	19,3	—
» » E. T. II	81,8	79.8	—	79,5	19,3	21,5	—	21,8
» du Haut-Rhin Rheinau I	85,3	83,2	81,5	—	15,2	17,5	19,3	—
» » » II	81,6	78,6	—	78,0	18,4	21.8	—	22,5
» » Strasbourg I.	85,3	80,6	80,9	—	14,6	20,0	19,3	—
» » » II.	80,3	77.8	—	77,8	20,2	23,0	—	23,0
» de la Ruhr Z. H.	86,2	82 3	82,7	—	14,2	18,4	18,2	—
Charbon de la Saar Altenwald I	70,8	67,1	68,7	—	29,1	33.9	32,2	—
» » » II.	70.9	67,6	67,2	—	30,0	33,6	34,0	—
» » » III	69,5	67,1	—	66,5	31,7	34,3	—	35,0
» » » IV	68,3	66,5	—	64,6	32,9	34,8	—	36,9
» » Krefeld.	70,3	66,8	69,0	—	30°7	34,5	32,1	—
» » Dudweiler	71,0	69.4	68.9	—	28,9	30,1	30,6	—
» » König	66,2	64,1	63,6	—	34,5	36,7	37,2	—
» » May-Bach.	76,3	71,6	70,3	—	29,0	35,0	33,3	—
» » Klein Rosseln I.	61,5	58,2	—	57,5	39,0	42,6	—	43,4
» » » II.	65,0	61,8	—	61,6	36,1	39,6	—	39,8
Briquettes belges H H.	86,5	83,7	82,9	—	13,5	16,8	18,0	—
Anthracite française Ostricourt	91,8	89,4	—	89,0	8,1	10,7	—	11,0

Un coup d'œil sur le tableau V montre combien il est nécessaire d'arriver à une méthode unique pour la détermination du rendement en gaz.

D'après la méthode de Muck, les briquettes de la Ruhr D T, par exemple, sont à base d'anthracite ; d'après la méthode de Bochum ou la méthode américaine ce sont des briquettes de houille demi-grasse.

Le but de ce mémoire était précisément d'attirer l'attention sur ces points et d'inciter les chercheurs à l'étude de ces questions.

Introduction de gaz à l'eau dans les cornues de distillation de la houille

Par **MM. A. Albrecht et Shirk Boyer**

(*Journal für Gasbeleuchtung und für Wasserversorgung*, **1904**, p. 493.)

Les expériences décrites ci-dessous sur les applications du gaz à l'eau dans la distillation de la houille ont été effectuées en mars et avril 1904, à l'usine à gaz de Saint-Gall, en commun avec M. L. D. Carroll de Londres, sur le conseil de M. Zollikofer, directeur de l'usine.

C'est un générateur pour cornues en D (400 × 600 millimètres) de 3 mètres de long qui a été équipé pour nos essais. Du gazomètre à gaz à l'eau (350 mètres cubes de capacité) partait une conduite arrivant au four après avoir traversé un gazomètre. Cette canalisation portait huit branchements munis de registres pour amener le gaz à l'eau dans la partie supérieure de chacune des cornues. Ce dispositif permet une répartition du gaz absolument régulière. En outre, on mesurait les pertes de charge pour s'assurer que tel était bien le cas. On prenait aussi soin, chaque fois qu'on vidait les cornues, de les débarrasser des amas de graphite qui se formaient facilement à l'orifice des tubes.

Le gaz à l'eau était préparé dans un générateur de Humphrey et Glasgow, établi en 1892, pour la fabrication du gaz à l'eau carburé. Au sortir des refroidisseurs et des laveurs, il était dirigé sans autre précaution dans le gazomètre d'où il se rendait aux cornues. *A priori*, on avait décidé d'étudier toutes les variations possibles qui se produisaient au point de vue des quantités du gaz à l'eau introduit, du début et de la durée du passage. D'après les travaux de Lewes (*Journ. f. of. Gas. Lighting*, **1902**, 1543), de Borchardt (*Journ. f. Gastelencht*, **1902**, n° 43), de Croissant (*Ibid.*, **1903**, n° 52 et **1904**, n° 11) et de Bueb (*Ibid*, **1903**, n° 44), on obtient les meilleurs résultats en commençant l'introduction de gaz à l'eau immédiatement après la charge et ne la poursuivant que pendant la moitié de la durée de la distillation. Le volume de gaz à l'eau doit être au volume des produits distillés comme 40 est à 60. Ces résultats ont été vérifiés sur des installations très diverses, de plus, notre installation était la même que celle employée par Bueb. Notre premier soin a donc été de nous placer précisément dans ces conditions. En raison des besoins de l'industrie locale, le gaz de Saint-Gall doit être de qualité excellente ; son pouvoir calorifique ne doit pas être inférieur à 4 800 calories (à la pression de 702 millimètres) et il ne doit pas non plus dépasser cette valeur. Cette remarque s'applique *a fortiori* au gaz à l'eau carburé par le système Humphrey et Glasgow.

L'installation nouvelle de Rorschach, qui a remplacé celle de Saint-Gall, était déjà en activité au début de nos expériences, aussi avons-nous pu les effectuer sans être troublés par la marche de l'usine. Le gaz que nous fabriquions était rassemblé, au sortir des réfrigérants, des laveurs et des purificateurs, dans un gazomètre de 2 400 mètres cubes de capacité et de là introduit, toujours dans la même proportion, dans les deux gazomètres principaux de Saint-Gall, après chaque série d'essais.

Dans les première, troisième et cinquième séries d'essais on a opéré avec du gaz d'éclairage pur, dans les deuxième et quatrième sur du gaz autocarburé. En règle générale, l'introduction du gaz à l'eau durait une heure, la distillation en durant quatre; le 30 mars seulement on la fit durer deux heures et le 31 mars alternativement une et deux heures, sans que les résultats se modifiassent.

Les opérations sur le gaz d'éclairage pur étaient nécessaires pour déterminer le rendement du four et la qualité du gaz. Les conditions de marche, de charge, de durée de distillation, de température furent maintenues aussi constantes que possible et en suivant les règles reconnues les meilleures à Saint-Gall. Quatre cornues sur huit sont chargées toutes les quatre heures avec 130 kilogrammes de charbon de la Saar. Celui-ci était pris dans le même magasin, de sorte que la qualité en est restée la même pour toutes les expériences.

Dans les tableaux I et II ne se trouvent consignées que les opérations de jour, la production de la nuit était en effet envoyée directement dans les deux gazomètres principaux.

On n'a pas fait d'addition de benzène bien qu'on possédât une installation *ad hoc*, cela parce que le gaz produit ne la nécessitait pas et pour ne pas troubler les résultats obtenus.

Les analyses du gaz furent faites au point de vue lumineux et calorifique suivant le mode indiqué aux tableaux V et VI sur la production d'une marche de plusieurs heures correspondant aux durées de charge.

Pour les déterminations de pouvoir calorifique, on se servait de deux calorimètres de Junker, le tableau III montre les divergences entre les résultats fournis par ces deux appareils. C'était le même observateur qui opérait simultanément sur le même gaz avec les deux calorimètres. Ce point est à signaler puisque dans le cas du gaz autocarburé l'un des calorimètres servait à mesurer le pouvoir calorifique du gaz autocarburé, l'autre celui du gaz à l'eau à carburer. Comme le montre le tableau III, les résultats obtenus avec les deux appareils ne divergent que dans les limites des erreurs d'expérience. Les prises de gaz pour les analyses étaient faites de telle sorte qu'elles se répartissent à intervalles égaux pendant la durée de charge. Les deux burettes avaient été calibrées exactement à l'Institut Leppin et Masche. Des analyses simultanées du même gaz ont donné les résultats consignés dans le tableau IV.

TABLEAU I

Gaz d'éclairage du four d'essais. — Séries 1, 3 et 5

Date	Heures		Durée	Consommation de charbon	Production de coke		Production de gaz			Pouvoir calorifique						Pouvoir lumineux 150 l. à l'heure		
							Totale			Observé		Réduit à 760 millimètres et 15°					réduit à 760 millimètres et 15°	
														Pour 100 kilog. de charbon				
	avant midi	après midi			Totale	Pour 100 kilogrammes de charbon	Au compteur mètre cube	Réduite à 760 millimètres et 15° mètre cube	Réduite à 760 millimètres et 15 mètres cubes pour 100 kg. de charbon	Supérieur cal.	Inférieur cal.	Supérieur cal.	Inférieur cal.	Supérieur cal.	Inférieur cal.	Observé HK	HK	Pour 100 kg. de charbon HK
			heures	kilog.	kilog.	kilog.												Bougies-heures
15 mars	9 — 5		8	2 087	1 397	66,9	590	545	26,1	5 550	4 960	6 045	5 395	157 775	140 810	—	—	—
16 »	9 — 7		10	2 776	2 008	72,3	800	740	26,6	5 360	4 815	5 825	5 230	154 945	139 120	—	—	—
17 »	9 — 7		10	3 124	2 034	65,1	910	840	26,9	5 630	5 060	6 080	5 455	162 650	146 740	—	—	—
18 »	9 — 7		10	2 941	2 034	69,2	940	875	29,7	5 440	4 880	5 915	5 305	175 675	157 560	—	—	—
19 »	9 — 5		8	2 418	1 617	67,8	770	720	29,8	5 445	4 890	5 945	5 335	177 160	158 985	—	—	—
25 »	9 — 7		10	2 957	2 044	69,1	940	870	29,4	5 445	4 910	5 880	5 305	172 870	155 965	—	—	—
26 »	9 — 7		10	2 950	1 971	67,0	900	840	28,5	5 585	4 905	5 915	5 285	168 560	150 620	—	—	—
Total	15/26 III		66	19 953	13 105	—	5 850	5 430	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Moyenne	15/26		—	—	—	68,2	—	—	28,1	5 495	4 915	5 960	5 330	167 090	149 970	—	—	—
Total	18/26 III		38	11 266	7 666	—	3 550	3 305	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Moyenne	18/26		—	—	—	68,0	—	—	29,3	5 480	4 895	5 915	5 310	173 565	155 780	—	—	—
Dans le gazomètre	—		—	—	—	—	—	—	—	5 455	4 895	5 905	5 295	—	147 590	—	—	—
5 avril	10 — 6		8	2 300	1 591	69,2	730	685	29,8	5 610	5 030	5 990	5 370	178 500	160 025	19,58	21,3	4 230
6 »	6 — 6		12	3 400	2 425	71,3	1 070	1 000	29,4	5 840	5 250	6 200	5 620	182 280	165 230	20,25	22,2	4 350
7 »	6 — 6		12	3 313	2 495	75,3	1 050	979	29,5	5 810	5 220	6 255	5 620	184 520	165 790	19,99	22,4	4 405
Total	15 III/7 IV		98	28 266	19 616	—	8 700	8 094	—			—	—	—	—	—	—	—
Moyenne	—		—	—	—	69,4	—	—	28,6			6 035	5 540	174 430	156 970	—	—	—
Total	18 III/7 IV		70	20 279	14 177	—	6 400	5 969	—			—	—	—	—	—	—	—
Moyenne	—		—	—	—	69,9	—	—	29,4			6 015	5 430	177 670	159 675	—	—	—
Total	5/7 IV		32	9 013	6 511	—	2 850	2 674	—			—	—	545 300	461,045	—	—	—
Moyenne	—		—	—	—	72,2	—	—	29,6	5 755	5 170	6 115	5 535	181 770	163 680	19,97	20,0	4 330
Dans le gazomètre	5/7 IV		—	—	—	—	—	—	—	5 780	5 200	6 225	5 600	184 260	165 760	19,16	21,3	4 205

TABLEAU II

Gaz de Houille autocarburé du Four d'essais. Séries 2 et 4.

Date	Heure		Durée en heures	Consommation de houille en kilogrammes	Production de coke		Gaz à l'eau ajouté		Gaz obtenu						
									Total d'après le compteur mètre cube	Réduit à 760 millimètres et à 15°					Mètres cubes de gaz d'éclairage pour 100 kilogrammes houille
										Total mètres cubes	Le gaz est composé de				
											Gaz d'éclairage		Gaz à l'eau		
	avant midi	après midi			Totale	Pour 100 kilogrammes de houille	D'après le compteur mètre cube	Réduit à 760 millimètres et à 15° mètre cube			Mètres cubes	Volume %	Mètres cubes	Volume %	
					kilog.	kilog.									
21 mars	11	7	8	2401	1551	64,6	190	180	890	830	650	78,3	180	27,1	27,1
22 »	11	7	8	2416	1612	66,7	294	274	1060	990	716	72,3	274	29,6	29,6
23 »	9	7	10	2994	2127	71,0	446	415	1370	1280	865	67,6	415	28,9	28,9
24 »	7	1	6	1802	1219	67,6	220	200	750	695	495	71,2	200	23,5	27,5
Total	—		32	9613	6509	—	1150	1069	4070	3795	2726	—	1069	—	—
Moyenne	—		—	—	—	67,7	—	—	—	—	—	71,8	—	28,2	28,3
» gazomètre.	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28 mars	7	7	12	3431	2328	68,0	350	327	1320	1231	904	73,5	327	26,5	26,3
29 »	7	7	12	3566	2694	75,5	320	297	1340	1247	950	76,1	297	23,9	26,6
30 »	7	7	12	3391	2451	72,3	450	410	1480	1352	942	69,6	410	30,4	27,8
31 »	7	1	6	1740	1324	76,6	257	228	770	709	481	67,9	228	32,1	27,6
Total	—		42	12128	8797	—	—	1262	4910	4539	3277	—	1262	—	—
Moyenne.	—		—	—	—	72,5	1367	—	—	—	—	72,2	—	27,8	27,0
» gazomètre.	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Date	Pouvoir calorifique												Pouvoir lumineux débit : 150 mètres cubes à l'heure		
	Gaz autocarburé				Gaz à l'eau employé				Proportion de cal. revenant d'après le pouvoir calorifique inférieur		Pour 100 kilogrammes de gaz d'éclairage Cal. par mètre cube	Pour 100 kilogrammes de charbon, Cal.	Observé HK	Réduit à 760 millimètres et 15°	
	Observé		Réduit à 15° et 760 millimètres		Observé		Réduit à 15° et 760 millimètres								
	Supérieur cal.	Inférieur cal.	Supérieur cal.	Inférieur cal.	Supérieur cal.	Inférieur cal	Supérieur cal.	Inférieur cal.	Au gaz d'éclairage cal.	Au gaz à l'eau cal.				HK	Bougies-heures par 100 kilogrammes de charbon
21 mars	4820	4360	5190	4710	2415	2210	2590	2385	3470000	429300	5340	144525	—	—	—
22 »	4660	4200	5015	4535	2450	2240	2645	2435	3822460	667190	5340	158215	—	—	—
23 »	4485	4035	4900	4405	2380	2175	2575	2370	4654850	983550	5380	155470	—	—	—
24 »	4625	4070	5020	4420	2410	2200	2620	2410	2589900	482000	5230	143725	—	—	—
Total	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Moyenne	4650	4165	5030	4520	2415	2205	2610	2400	—	—	5320	150485	—	—	—
» gazomètre.	—	4165	5000	4505	—	—	—	—	—	—	5330	151160	—	—	—
28 mars	4620	4345	5190	4675	2570	2345	2705	2480	4943965	810960	5470	144095	12,49	13,7	3300
29 »	4830	4410	5285	4750	2530	2305	2715	2490	5183720	739530	5455	145085	13,07	14,4	3355
30 »	4905	4175	5095	4580	2425	2225	2650	2445	5189710	1002450	5510	153045	9,77	10,9	2895
31 »	4645	4215	5110	4600	2600	2380	2820	2600	2668600	592800	5550	153370	10,25	11,3	3075
Total	4680	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,39	—	—
Moyenne.	4765	4285	5170	4650	2530	2315	2720	2505	—	—	5495	148900	—	12,6	3155
» gazomètre.	4815	4330	5170	4650	—	—	—	—	—	—	5475	147965	11,44	12,7	3170

TABLEAU III

Calorimètre de Junker N°		1	2	1	2
Consommation totale de gaz lue	litres	639	962,5	636	1070,5
» » » par heure	»	213	321	212	357
Consommation totale de gaz par heure réduite	»	195	294	197,5	332,5
Eau réfrigérante totale	»	435,8	416,3	435,1	415,8
» » par heure	»	145,3	138,8	145,0	138,6
Différence de température	»	8,00	12,55	8,00	14,05
Eau de condensation totale en cent. cubes.	»	596	888	599	988
» » pour 1 mètre cube de gaz	»	0,935	0,925	0,940	0,925
Eau de condensation pour 1 mètre cube de gaz réduit	»	1,020	1,015	1,010	1,000
Pouvoir calorifique supérieur du gaz mesuré	»	5460	5430	5470	5455
Pouvoir calorifique inférieur du gaz mesuré	»	4900	4875	4905	4900
Pouvoir calorifique supérieur du gaz réduit	»	5960	5925	5875	5855
Pouvoir calorifique inférieur du gaz réduit	»	5350	5315	5270	5255

TABLEAU IV

Burette N°		1	2	1	2
CO^2	°/₀	2,1	2,2	2,2	2,1
Hydrocarbures lourds	»	5,3	5,4	5,3	5,3
CO	»	6,6	6,7	6,8	6,7
H^2	»	50,8	50,6	50,6	50,5
CH^4	»	34,3	34,3	34,1	34,5
Az et H^2O	»	0,9	0,8	1,0	0,9

TABLEAU V

N° 31. Date : 6 avril 1904.

Objet : Gaz d'éclairage de la conduite.

Four d'essais. — Durée de l'essai : 2 heures, de 9 heures à 11 heures.

Consommation de gaz : 660,5 l. en 2 heures, soit 330 litres à l'heure, volume réduit = 308 litres.

Consommation d'eau pour le réfrigérant : 249,2 l. en 2 heures, soit 144,6 l. à l'heure.

Eau de condensation dans le calorimètre : 642 centimètres cubes en 2 heures = 0,973 l. par mètre cube, on réduit 1,042 l. par mètre cube à 760 millimètres

Baromètre : 707,0 millim. Thermomètre : 16°,5

Temps	Gaz par minute	Eau de réfrigération par minute	Calorimètre t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Pouvoir calorifique supérieur	Temps	Photomètre litres	secondes	HK pour 150 l à l'heure à la pression actuelle	HK pour 150 litres à l'heure à 760 millimètres
h. m.	litres	cent. cubes					h. m.				
9 00	5,230	2325	6,30	20,18	13,88	6170	8 55	12,5	314	22,11	24,1
9 15	5,325	2315	6,30	20,22	13,92	6050	9 10	15,0	376	21,20	23,1
9 30	5,295	2430	6,30	19,28	12,98	5955	9 26	12,5	317	19,92	21,7
9 45	5,660	2400	6,32	19,98	13,66	5790	9 40	12,5	316	20,27	22,1
10 00	5,295	2390	6,34	19,74	13,40	6050	9 55	12,5	307	19,52	21,3
10 15	5,555	2470	6,35	19,15	12,80	5700	10 11	12,5	305	18,65	20,4
10 30	5,960	2510	6,38	18,99	12,61	5310	10 25	12,5	301	17,89	19,6
10 45	5,520	2470	6,38	19,19	12,81	5910	10 40	12,5	300	17,75	19,4
11	6,170	2400	6,40	19,98	13,58	6305	10 54	12,5	309	21,22	23,2
							11 12	12,5	312	21,53	23,6
							11 20	12,5	307	21,39	23,4

Valeurs moyennes. Pouvoir calorifique supérieur. . . . . 5 785 calories à 707 millimètres
» » inférieur . . . . . 5 200 » 707 »
» » supérieur. . . . . 6 195 » 760 »
» » inférieur . . . . . 5 570 » 760 »
Pouvoir lumineux 22 HK, 150 litres à l'heure sous . . . . 760 millim. et à 15°

TABLEAU V*a*

N° 32. Date : 6 avril 1904.

Objet : Gaz d'éclairage de la conduite.

Four d'essais. — Durée de l'essai : 2 heures, de 3 heures à 5 heures.

Consommation de gaz : 655 litres en 2 heures, soit 327,5 l. à l'heure, volume réduit = 305 litres.

Consommation d'eau pour le réfrigérant : 290,6 l. en 2 heures. soit 145,3 l. à l'heure.

Eau de condensation dans le calorimètre : 650 centimètres cubes en 2 heures = 0,992 l. par mètre cube, on réduit 1,066 l. par mètre cube à 760 millimètres.

Baromètre : 705,0 millim. Thermomètre : 17°

Temps	Gaz par minute	Eau de réfrigération par minute	Calorimètre				Temps	Photomètre			KH pour 150 litres à l'heure à 760 millimètres
			t_i	t_s	$t_s - t_i$	Pouvoir calorifique supérieur		litres	secondes	HK pour 150 l. à l'heure à 705 millimètres	
h. m.	litres	cent. cubes					h. m.				
3 00	5,625	2345	6,31	20,38	14,07	5865	2 11	12,5	303	20,23	22,3
3 15	5,455	2410	6,32	19,88	13,55	5990	2 35	12,5	300	19,23	21,2
3 30	5,420	2440	6,32	19,52	13,20	5940	2 40	15,0	360	9,23	21,2
3 45	5,520	2420	6,36	19,66	13,30	5830	2 55	12,5	308	21,12	23,2
4 00	5,590	2420	6,34	19,42	13,08	5660	3 10	12,5	310	21,32	23,5
4 15	5,845	2460	6,35	19,69	13,34	5615	3 25	12,5	309	21,44	23,6
4 30	5,730	2450	6,30	19,38	13,08	5590	3 40	12,5	309	20,87	23,0
4 15	5,660	2440	6,30	19,41	13,11	5650	3 55	12,5	307	20,44	22,5
5 00	5,690	2440	6,30	19,72	13,42	5750	4 11	12,5	304	20,16	22,2
							4 26	12,5	302	19,56	21,6
							4 41	12,5	304	19,76	21,8
							4 57	15,0	371	21,56	23,8
							5 10	12,5	305	20,16	22,3
							5 25	12,5	304	20,18	22,3
							5 40	12,5	304	20,08	22,2
							5 55	12,5	302	20,01	22,1

Valeurs moyennes. Pouvoir calorifique supérieur. . . . . 5 890 calories à 705 millimètres
» » inférieur . . . . . 5 295 » 705 »
» » supérieur. . . . . 6 310 » 760 »
» » inférieur . . . . . 5 670 » 760 »
Pouvoir lumineux 22,4 HK, 150 litres à l'heure sous . . . 760 millim. et à 15°

Les mesures de pouvoir lumineux ont été faites avec un photomètre dernier système de Elster, par rapport à une lampe à acétate d'amyle. Comme brûleur pour le gaz on se servait d'un bec de 16 bougies, type Argand, de Suggs à Londres, le cylindre avait 6" de haut et 1" 3/4 de diamètre extérieur. Le débit de gaz était réglé de façon à ce qu'il soit voisin de 150 litres à l'heure. Ce brûleur donne des résultats normaux pour une consommation de 5 pieds cubes, nous étions donc sensiblement dans les conditions voulues ; en effet, 150 litres à la pression moyenne de Saint-Gall (702 millimètres) correspondent à 1 % aux 141,6 l. que font 5 pieds cubes sous 760 millimètres. Le gaz d'éclairage était prélevé sur la conduite, après le compteur entre le gazomètre intermédiaire et les deux principaux. Le gaz à l'eau était prélevé entre le gazomètre de 350 mètres cubes et le compteur précédemment signalé.

Nous savons qu'on ne doit pas, à strictement opérer, conserver le même débit gazeux pour des gaz de pouvoirs lumineux aussi différents ; nous sommes en partie d'accord avec les idées de Lewes (*Journ. f. Gasbeleucht*, **1903**, 314) sur ce sujet, mais nous reconnaissons aussi la justesse des critiques que lui a fait M. Shoubridge, directeur de la « Crystal Palace Gas C° à Londres.

C'est pour cela que nos mesures photométriques n'ont été effectuées qu'avec le bec signalé, le seul construit sur des bases scientifiques et nous avons renoncé aux expériences sur les manchons Auer, car, pour arriver à une comparaison exacte des valeurs des gaz, nous aurions dû employer au moins une demi-douzaine de becs Auer. La mesure courante photométrique du gaz autocarburé pendant sa fabrication aurait ainsi été impossible, comme cela ressort du tableau VI.

TABLEAU VI

N° 26 *a*. Date : 30 mars 1904.

Objet : Gaz d'éclairage autocarburé.

Four d'essais. — Durée de l'essai : 4 heures, de 3 h. 15 à 7 h. 15.

Consommation de gaz : 1 277 litres en 4 heures, soit 319 litres à l'heure, volume réduit = 291 litres.

Consommation d'eau pour le réfrigérant : 576,9 l. en 4 heures, soit 144,2 l. à l'heure.

Eau de condensation dans le calorimètre : 1 008 centimètres cubes en 4 heures = 0,790 l. par mètre cube, on réduit 0,866 l. par mètre cube à 760 millimètres.

Baromètre : 690,5 millim. Thermomètre : 17°.

Temps	Gaz par minute	Eau de réfrigération par minute	Calorimètre				Photomètre				HK pour 150 litres à l'heure à 760 millimètres
			t_i	t_s	$t_s - t_i$	Pouvoir calorifique supérieur	Temps	litres	secondes	HK pour 150 l. à l'heure à 690,5 mm.	
h. m.	litres	cent. cubes					h. m.				
3 15	5,030	2410	5,68	15,08	9,40	4505	3 10	12,5	304	7,12	7,9
3 30	5,170	2420	5,69	15,57	9,84	4605	3 20	12,5	309	6,80	7,6
3 45	5,325	2410	5,69	16,85	11,16	5050	3 35	12,5	295	9,31	10,4
4 00	5,170	2420	5,68	16,41	10,73	5020	3 52	12,5	300	13,29	14,8
4 15	5,200	2400	5,65	16,55	10,90	5030	4 06	12,5	301	12,04	13,4
4 30	5,295	2400	5,60	16,27	10,67	4835	4 20	12,5	300	11,62	13,0
4 45	5,295	2335	5,62	16,48	10,86	4790	4 35	17,5	420	11,62	13,0
5 00	5,355	2400	5,69	15,75	10,15	4550	4 50	12,5	300	10,07	11,2
5 15	5,420	2400	5,52	15,62	10.10	4610	4 05	15.0	348	8,51	9,5
5 30	5,455	2420	5,55	15,36	9,81	4350	5 21	12,5	296	6,88	7,7
5 45	5,420	2400	5,50	15,70	10,20	4515	5 37	12,5	300	5,10	5,8
6 00	5,230	2390	5,51	16,97	11,46	5230	5 50	12,5	302	9,51	10,6
6 15	5,170	2410	5,60	16,14	10,54	4915	6 05	12,5	308	14,47	16,1
6 30	5,170	2420	5,60	16,10	10,50	4915	6 21	12,5	307	10,18	11,3
6 45	5,230	2400	5,69	16,29	10,60	4865	6 30	12,5	301	10,25	11,4
7 00	5,200	2420	5,63	15,98	10,35	4815	6 50	12,5	304	10,91	12,1
7 15	5,200	2420	5,60	15,82	10,22	4755	7 07	12,5	301	9,40	10,5
							7 20	12,5	303	9,13	10,2

Valeurs moyennes. Pouvoir calorifique supérieur. . . . . 4 680 calories à 690,5 millimètres
» » inférieur . . . . . 4 205 » 690,5 »
» » supérieur. . . . . 5 130 » 760 »
» » inférieur . . . . . 4 610 » 760 »
Pouvoir lumineux 10,9 HK, 150 litres à l'heure sous . . . 760 millim. et à 15°

Le gazomètre de 2400 mètres avant chaque emploi était lavé à plusieurs reprises avec le gaz nouvellement fabriqué, de façon à ce que la teneur en gaz précédent ne dépassât pas 1 $^0/_0$, afin d'éviter toutes les corrections toujours si incertaines. Mais ce gaz de lavage était étudié comme gaz de marche, ce qui modifie un peu les chiffres à l'avantage du gaz autocarburé. Le tableau suivant montre la composition du gaz produit :

TABLEAU VII

	Gaz d'éclairage				Gaz autocarburé			
Série d'essais N° .	1 et 3		5		2		4	
Prise d'échantillon	Conduite	Gazomètre	Conduite	Gazomètre	Conduite	Gazomètre	Conduite	Gazomètre
Nombre d'analyses	15	5	12	4	12	5	12	5
CO^2	2,2	2,1	2,2	2,2	3,0	2,8	2,8	2,9
Hydrocarbures lourds	5,6	5,5	5,4	5,3	4,1	3,9	4.5	4,4
CO	7,8	8,1	6,8	6,7	14,1	14,7	15,0	15,5
H^2	49,2	49,7	50,0	50,6	52,6	53,5	51,2	51,2
CH^4.	33,1	32,8	34,2	34,3	21,9	21,3	23,8	23,1
Az^2 et H^2O . . .	2,4	1,7	1,6	1,6	4,3	3,7	2,7	2,9

Gaz a l'eau

Employé pour l'autocarburation dans la série.	2	4	Employé pour l'autocarburation dans la série.	2	4
Nombre d'analyses	10	14	Nombre d'analyses	10	14
CO^2	6,4	5,1	CO et CH^4	31,1	34,7
Hydrocarbures lourds. . . .	0,5	0,1	Az^2 et H^2O.	10,0	3,0
H^2.	52,0	57,1			

La teneur en hydrocarbures lourds provient du fait que le gaz à l'eau chaude avant d'entrer dans le gazomètre passait par les laveurs, le refroidisseur, le carburateur et le surchauffeur.

Nous allons maintenant étudier les résultats obtenus à l'aide des tableaux I et II.

Le rendement pratique en coke est resté le même dans les deux sortes de marche : 67,7 à 72,5 kil. pour 100 kilogrammes de houille avec le gaz autocarburé et 68 à 72,2 kil. de coke pour 100 kilogrammes de houille avec le gaz d'éclairage ; la qualité du coke était aussi la même. Mais le rendement en gaz présente des différences notables. Avec le gaz d'éclairage on a obtenu 28,1 m. c., 29,3 m. c. et 29,6 pour 100 kilogrammes de houille, contre 28,3 m. c. et 27 mètres cubes avec le gaz autocarburé à 28 % en moyenne de gaz à l'eau.

La valeur la plus faible obtenue avec le gaz d'éclairage s'explique par le fait qu'il correspond à la marche de début du four d'essais. En tenant compte de ce chiffre la moyenne est de 28,6 m. c., en l'éliminant, elle est de 29,4 m. c. pour 100 kilogrammes de houille. Pour le gaz autocarburé, le rendement moyen est de 27,6 m. c. Ces chiffres correspondent à des pertes de fabrication de 3,8 % dans le premier cas et de 6,5 % dans le second. Les pouvoirs calorifiques moyens ont été de 148 780 calories, 155 780 calories et 164 720 calories avec le gaz d'éclairage et de 150 820 calories et 14 8430 calories avec le gaz autocarburé ; en tenant compte de ce que nous avons dit pour la première fabrication de gaz d'éclairage, ces chiffres correspondent à des pertes de 3,2 % dans le premier cas et de 9 % dans le second. C'est naturellement pour le pouvoir lumineux que la différence est la plus forte : il correspond à 4 270 bougies-heure pour 100 kilogrammes de charbon avec le gaz d'éclairage et à 3 160 bougies-heures avec le gaz auto-carburé, soit un déchet de 26 %.

Les pouvoirs calorifiques par mètre cube de gaz sont de 5 320 calories avec le gaz d'éclairage (séries 1 et 3) contre 5 325 calories avec le gaz autocarburé, la comparaison des séries 5 et 4 donne 5 485 calories et 5 570 calories. La comparaison des pouvoirs lumineux et calorifiques mesurés en cours de fabrication montre que les variations en sont, avec le gaz autocarburé, beaucoup plus sensibles qu'avec le gaz d'éclairage. Remarquons cependant que les prises d'échantillons se faisaient entre le compteur enregistrant la production et le gazomètre, c'est-à-dire à un endroit où le mélange s'était déjà effectué d'une façon assez intime. Ces variations, lorsque la consommation est un peu intense, doivent être pour le moins désagréables aux abonnés, même lorsqu'on charge le gaz en benzène. Croissant (*Journ. f. Gasbeleucht.*, **1904**, 221), a certes dû faire la désagréable expérience de ce manque d'homogénéité, car il a cherché à la diminuer par une fabrication assez compliquée (triple charge ou bien double charge des cornues) ; nous ne pensons pas qu'il ait réussi.

Au point de vue de la qualité du goudron, nos observations ne coïncident pas non plus avec celles signalées jusqu'ici. Lewes n'a pas constaté de différence. Croissant a obtenu un goudron bien liquide. Dans notre premier essai, nous n'avons plus observé de différence bien sensible ; mais dans le second, le goudron, était devenu si épais qu'il fallait chauffer à la vapeur les canalisations servant au départ de ce produit. Au lieu d'être noir brillant, il était gris mat et avait presque complètement perdu son odeur caractéristique. Ces expériences ne nous ont pas incité à des recherches plus étendues qui n'auraient pu nous donner que les mêmes résultats. On arrive à la même conclusion en recalculant les résultats obtenus par Lewes, que nous reproduisons ci-dessous et que les partisans de l'autocarburation considèrent comme parfaitement exacts et objectifs.

Il est surprenant et regrettable qu'aucun de ces partisans n'ait publié des données un peu importantes et faciles à contrôler. Cela nous aurait permis de décider si nous avons réellement opéré suivant le brevet de Lewes en suivant celui plus ancien et certainement vieilli de Aitken et Young.

Données								
Addition de gaz à l'eau	0	21,9	25,5	27,8	37,6	40,1	42,0	45,6
Par tonne : Production totale de gaz . .	276,08	353,12	362,94	390,81	373,55	410,09	415,95	410,38
Calcul								
Par tonne : Production de gaz d'éclairage.	276,08	275,79	270,39	272,16	233,09	245,64	241,25	223,25
» : Perte en centimètre cube . .	0,0	0,29	5,69	3,92	42,99	30,44	34,83	52,83
» : Perte en %	0,0	0,1	2,0	1,4	15,5	11,0	12,6	19,1

M. Lewes notamment arrive à la conclusion générale suivante :

Alors qu'avec les charbons riches, Schiefer et Cannel on peut obtenir un gain de 30 à 100 %, les résultats, avec les houilles maigres peuvent tomber au-dessous de ceux que je viens d'indiquer. Mais je suis convaincu qu'en poursuivant vos études sur la carburation du gaz à l'eau avec les hydrocarbures lumineux qu'on perd actuellement dans le goudron, vous dépasserez les plus grandes espérances que vous puissiez avoir ».

Nous aussi, au début de nos recherches, nous espérions qu'une partie des hydrocarbures du goudron contribueraient à augmenter le pouvoir lumineux du gaz. Il nous aurait été d'autant plus agréable

d'opérer dans des conditions où pût se vérifier cette opinion — si elle est vraie. Tandis que Lewes se servait de charbon donnant 27,6 m. c. de gaz à 5 387-4 900 calories, nous avons employé de la houille donnant 29,6 m. c. à 6 115-5 570 calories. Et les résultats obtenus sont très mauvais. Sûrement il avait aussi en vue les excellents résultats qu'on obtient en transformant en gaz permanents éclairants et calorifiques les huiles, afin d'obtenir du gaz à l'eau carburé. Mais il faut tenir compte des différences qui existent entre la pyrogénation des huiles en présence ou en l'absence de gaz à l'eau et la distillation de la houille dans les mêmes conditions.

Dans une cornue pour gaz à l'huile, on obtient par 100 kilogrammes d'huile 48 à 64 mètres cubes d'un gaz dont la densité oscille entre 0,62 et 0,70 et le pouvoir calorifique entre 7 800 et 10 500 calories, en moyenne on récupère les 50-60 $^0/_0$ de l'énergie calorifique de l'huile. Dans un carburateur, en présence de gaz à l'eau chaude, les parties qui proviennent de l'huile ont une densité de 0,9 à 1,6 et un pouvoir calorifique de 12 000 à 22 500 calories, on obtient 22 à 57 mètres cubes par 100 kilogrammes d'huile et le rendement en chaleur est de 55 à 90 $^0/_0$. L'avantage de la carburation à chaud sur la carburation à froid ressort immédiatement de ces chiffres et nous n'avons pas même tenu compte des facilités de fabrication que présente le premier procédé par rapport au second.

Il semble que ceux qui ont préconisé l'autocarburation aient en premier lieu pensé qu'elle faciliterait l'entraînement des hydrocarbures qui se soudent, avec élimination d'hydrogène, pour former des composés solides. Or l'expérience montre que la formation de ces corps est d'autant plus intense que la température des cornues est plus élevée. C'est donc vers la fin de la distillation qu'il faudrait conseiller l'introduction dans les cornues de gaz à l'eau.

Le passage de gaz à l'eau froid sur la houille pendant sa distillation, non seulement provoque des pertes notables comparativement au mélange de gaz d'éclairage froid avec du gaz à l'eau froid.

La lampe à zircone
Une nouvelle lampe électrique à incandescence

(*Journal für Gasbebeuchtung und Wasserversorgung*, p. 203, **1905**).

Disons d'abord quelques mots sur cette découverte. Quand on porte à une haute température en présence d'hydrogène et mélangés à du magnésium, les oxydes de zirconium, de cérium, de didyme, de thorium ou des métaux alcalino-terreux, il se forme une combinaison hydrogénée stable qui est un produit pulvérulent. E. Sander observa qu'après un certain traitement ces corps conduisent le courant électrique et sont excessivement propres à la confection de filaments pour lampes. Une série d'essais le conduisit à conclure que le zircone est le plus avantageux. La fabrication relativement facile de l'hydrure de zirconium et surtout la stabilité et le pouvoir émissif considérable des filaments qu'on en prépare lui donnent le pas sur les autres métaux.

La zircone se rencontre fréquemment dans la nature. On la rencontre dans la monazite, dans l'hyacinthe, un orthosilicate de zircone, qu'on trouve à Ceylan, en Norvège et dans l'Ilmen russe. Il se rencontre aussi dans nombre d'autres combinaisons très variées ; récemment on en a trouvé de grandes quantités en Nouvelle-Zélande et au Texas. Dans la Caroline du Nord on a trouvé de l'oxyde cristallisé en quantités telles qu'on en a récolté, en 1903, 1 500 kilogrammes d'une valeur totale de 14 000 francs.

Pour fabriquer les filaments, Sander prépare d'abord un produit renfermant de la zircone, de l'hydrogène et de l'azote en chauffant, dans une atmosphère d'hydrogène, un mélange d'oxyde de zircone et de magnésium. La masse noire obtenue est débarrassée de la magnésie qu'elle contient par traitement à l'acide chlorhydrique pur, soigneusement lavée puis finement broyée. On mélange 100 parties de ce produit, 90 parties de carbure de zirconium et 10 parties de rhodium métallique ou la quantité équivalente d'oxyde de rhodium. On en fait une masse platique en l'additionnant d'une solution de gomme et de cellulose et on la moule en filaments par le procédé ordinaire On sèche, puis on porte à 300° pour carboniser les matières organiques. Le mieux est d'opérer dans une atmosphère d'hydrogène ou, en tous cas, à l'abri de l'air. On porte alors le filament dans un récipient où l'on fait le vide et on l'intercale dans un circuit électrique. Sa résistance est alors très grande. Il faut donc soit employer des courants à haute tension, soit chauffer le filament par un conducteur électrique accessoire; dans ce dernier cas, les courants ordinaires d'éclairage sont suffisants pour amener le filament à l'incandescence. A partir de ce moment la parenté apparente avec les filaments de Nernst cesse d'exister : le fil est conducteur sans chauffage préalable.

On interrompt le courant et l'on dirige de l'hydrogène dans le récipient ; puis on rétablit le courant et l'on augmente peu à peu son intensité afin d'empâter tout le filament.

Ainsi traité, il a changé d'aspect, est devenu dur, métallique et conduit le courant comme un métal, il conserve une certaine élasticité. On peut dès lors le fixer dans une lampe où l'on fait le vide ou qu'on remplit d'un mélange d'hydrogène et d'un hydrocarbure.

Le prof. Wedding a fait quelques communications intéressantes sur cette lampe à la Société des électrotechniciens de Cologne. Avec 1 kilogramme de zircone, on peut préparer 100 000 filaments. Comme les lampes à osmium, les lampes à zircone ont l'inconvénient, lorsqu'elles sont à un seul filament, de ne pas supporter une tension aux bornes supérieures à 37-44 volts. Dans un réseau à 110 volts, il faut donc monter toujours 3 lampes en série et 5 dans un réseau à 220 volts. Pour les grosses lampes de 60-80 KH. on les fabrique avec plusieurs filaments en série, ce qui permet de les brancher directement sur les réseaux La dépense d'énergie normale est de 2 watts par bougie. Le prix de la lampe à zircone est de beaucoup inférieur à celui des lampes à tantale ou à osmium.

On ne connaît jusqu'ici que les chiffres de Wedding sur la durée des lampes ; elle serait de 700 à 1 000 heures.

ESSENCES — PARFUMS

Sur quelques dérivés de l'umbellulone.

Par **M. F.-H Sees.**

(*Journal of chemical society*, **1904**, p. 639.)

Ainsi qu'on a pu le lire dans le précédent mémoire, la nouvelle cétone non saturée de l'essence de laurier, l'*umbellulone* $C^{10}H^{14}O$, se comporte d'une manière anormale avec l'hydroxylamine et la semi-carbazide : le groupe carbonyle de la cétone subit bien la transformation usuelle ; mais à la différence des autres cétones, l'umbellulone fixe une deuxième molécule d'hydroxylamine ou de semi-carbazide. La réaction se passe donc entre une molécule de cétone et deux molécules d'hydroxylamine ou de semi-carbazide.

Cette manière particulière de se comporter avec l'hydroxylamine et la semi-carbazide avait déjà été observée, dans le cas de certaines cétones non saturées, par Harries et ses collaborateurs, par Tiemann et par Rupe Schlochoff. Ces auteurs ont démontré que cette particularité est commune aux cétones qui renferment une liaison éthylénique dans la position α-β par rapport au groupe carbonyle.

Dans l'espoir d'élucider complètement la constitution de l'umbellulone, j'ai étudié l'action de différents réactifs sur cette cétone. Quelques-uns des résultats obtenus font l'objet du présent mémoire.

L'umbellulone ne fixe directement et à froid que deux atomes de brome en formant l'*umbellulone dibromée* $C^{10}H^{14}OBr^2$. Elle semble donc contenir une seule liaison éthylénique. Sa formule $C^{10}H^{14}O$ et les considérations exposées plus haut, tendent à montrer que l'umbellulone est une cétone cyclique possédant une liaison éthylénique dans la position α-β.

Chauffée lentement sous pression réduite, l'umbellulone dibromée se décompose rapidement avec dégagement d'acide bromhydrique. Le produit de cette décomposition est une *cétone bromée non saturée* répondant à la formule $C^{10}H^{13}OBr$ (point d'ébullition, 140 à 145° à la pression de 20 millimètres). Mais il se forme en même temps de la *dihydrumbellulone dibromée*, $C^{10}H^{14}OBr^2$ (point de fusion, 119 à 119°,5), résultant probablement de l'action de l'acide bromhydrique sur la cétone bromée non saturée.

La cétone bromée non saturée $C^{10}H^{13}OBr$, réduite par la poudre de zinc et l'acide acétique se convertit en une *cétone saturée* $C^{10}H^{16}O$ (point d'ébullition, 214 à 217°).

Lorsqu'on réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique la dihydrumbellulone dibromée, on constate qu'un seul atome de brome peut être éliminé de cette manière. Le produit que l'on obtient ainsi est la *dihydrumbellulone monobromée* $C^{10}H^{15}OBr$ (point de fusion, 58 à 50°). Celle-ci est réduite par le sodium en solution alcoolique en *tétrahydrumbellulol*, $C^{10}H^{19}OH$ (point d'ébullition, 207 à 208° à 760 millimètres de pression).

La dihydrumbellulone dibromée et la dihydrumbellulone monobromée se comportent toutes les deux comme des corps saturés, puisqu'elles ne décolorent pas une solution chloroformée de brome, même à l'ébullition. Il en résulte que la formation du tétrahydrumbellulol, $C^{10}H^{20}O$ à partir de la dihydrumbellulone monobromée, $C^{10}H^{15}OBr$ ne peut s'expliquer qu'en admettant qu'une des chaînes fermées contenues dans l'umbellulone et ses dérivés se résout par réduction pour former un alcool.

L'umbellulone est facilement oxydée à froid par le permanganate de potasse avec formation d'une *lactone* $C^2H^{12}O^2$ (point d'ébullition, 217 à 221°) et de plusieurs acides qui n'ont pas encore été étudiés en raison de l'insuffisance de matériaux.

Partie expérimentale.

Action du brome sur l'umbellulone. Formation d'umbellulone dibromée, $C^{10}H^{14}OBr^2$

20 grammes d'umbellulone ont été dissous dans 100 centimètres cubes de chloroforme sec et la solution a été placée dans un mélange réfrigérant. Une solution de 25 grammes de brome sec dans 100 centimètres cubes de chloroforme sec y a été ajoutée goutte à goutte. Le brome en excès, qui a coloré le mélange en rouge, a été éliminé en agitant le liquide avec une solution d'hyposulfite de soude. Lavé à plusieurs reprises par l'eau, le liquide presque incolore a été séché au moyen de chlorure de calcium et le chloroforme a été éliminé à la température ordinaire dans le vide.

Le dérivé dibromé obtenu formait une huile lourde et foncée, dont le poids était à peu près égal à celui de l'umbellulone et du brome employés, ce qui montre que la fixation de brome était un processus d'addition et non pas de substitution. Une portion du produit abandonnée dans l'exsiccateur sur de la paraffine jusqu'à poids constant a donné à l'analyse les nombres suivants :

0,4554 de substance ont donné 0,528 gr. de bromure d'argent. L'umbellulone dibromée est un composé très instable. Elle perd facilement de l'acide bromhydrique, même à la température ordinaire.

Action de la chaleur sur l'umbellulone dibromée. Formation d'une cétone bromée non saturée $C^{10}H^{13}OBr$ et de dihydrumbellulone dibromée $C^{10}H^{14}OBr^2$

Une certaine quantité d'umbellulone dibromée a été lentement chauffée dans un appareil à distiller à la pression de 20 millimètres. Il s'est produit immédiatement un énergique dégagement d'acide bromhydrique, et une petite quantité d'un liquide a passé dans le récipient à une température au-dessous de 100°. La température s'est élevée graduellement à 160°, le dégagement d'acide bromhydrique a cessé, et une quantité considérable de liquide a passé dans le récipient (fraction *a*). Le résidu a ensuite été distillé rapidement, et la dernière fraction qui a passé entre 160 et 190° à 20 millimètres de pression, a

été recueillie séparément. Il est resté dans un ballon une matière brune et résineuse qui refusait de distiller.

La fraction moins volatile s'est prise par le refroidissement en cristaux ; une nouvelle quantité de cristaux a été obtenue en traitant le produit par l'éther de pétrole. La substance cristalline a été recueillie sur un filtre et lavée à l'éther de pétrole. L'huile obtenue en évaporant la portion filtrée a été ajoutée à la fraction plus volatile (*a*), et le tout a été soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite. Une nouvelle portion de la fraction 160 à 190° a ainsi été recueillie, qui, traitée par l'éther de pétrole, a fourni une nouvelle quantité de substance cristalline. Des deux autres fractions recueillies, l'une bouillait au-dessous de 130° (à la pression de 80 millimètres), l'autre bouillait entre 140 et 145° (à la pression de 20 millimètres).

Fraction bouillant au-dessous de 130°. — Cette fraction était à peu près insoluble dans l'alcool à 70 °/₀ et était formée en majeure partie par un hydrocarbure. Elle a été redistillée plusieurs fois à la pression ordinaire, et finalement deux fois sur du sodium métallique ; ainsi purifiée, elle formait un liquide limpide et incolore qui bouillait entre 175 et 177°, avait l'odeur du cymène et était évidemment un hydrocarbure répondant à la formule $C^{10}H^{14}$.

Analyse : 0,1184 grammes de substance ont donné.			0,3839 CO^2 et 0,1125 H^2O	
C.	89,2 °/₀	H.	10,6 °/₀	
Théorie $C^{10}H^{14}$ C.	89,6 »	H.	19,3 »	

CÉTONE BROMÉE NON SATURÉE $C^{10}H^{13}OBr$.

Fraction 140 à 145°. — Cette fraction était constituée par une huile lourde et jaunâtre, dont la vapeur irritait fortement les yeux. Elle contenait du brome et n'était pas saturée, vu qu'elle décolorait instantanément une solution de brome dans le chloroforme.

L'analyse de cette huile a donné les nombres suivants :

I. 0,2134 gr. de substance ont donné.			0,4090 gr. CO^2 et 0,1168 gr. H^2O	
II. 0,1893 » » »			0,3029 » » 0,0875 »	
I. C	32,3 °/₀	H.	6,1 °/₀	
II. C	51,9 »	H.	6,1 »	
$C^{10}H^{13}OBr$. C.	52,4 »	H.	5,7 »	

Action de la poudre de zinc et de l'acide acétique. — 15 grammes de cétone bromée non saturée ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'acide acétique glacial, et la solution a été additionnée de 50 grammes de poudre de zinc. Il s'est produit une forte réaction qui a été modérée en plongeant le ballon dans l'eau froide. La réaction étant devenue plus tranquille, le mélange a été chauffé au bain-marie pendant 3 heures, le produit de la réaction a été broyé avec l'eau et épuisé par l'éther. La solution a été lavée successivement par l'eau, par une solution de carbonate de soude et de nouveau par l'eau, séchée sur du chlorure de calcium, et l'éther a été chassé par distillation. L'huile jaune ainsi obtenue a été soumise à la distillation fractionnée à la pression ordinaire. Elle a passé presque entièrement entre 212 et 218°, mais la majeure partie a été recueillie entre 214 et 217° sous forme d'un liquide presque incolore possédant une odeur qui se rapprochait beaucoup de celle de la pulégone. Une portion de cette huile recueillie entre 214 et 217° a été analysée.

I. 0,1156 gr. de substance ont donné.			0,3442 gr. CO^2 et 0,1099 gr. H^2O	
II. 0,1234 » » »			0,3560 » » 0,1174 »	
I. C	78,8 °/₀	H.	10,6 °/₀	
II. C	77,7 »	H.	10,6 »	
Théorie $C^{10}H^{16}O$ C.	79,0 »	H.	10,5 »	

Il résulte de cette expérience que l'action de la poudre de zinc et de l'acide acétique sur la cétone bromée non saturée, $C^{10}H^{13}OBr$ a pour conséquence la formation d'une cétone répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$. Cette nouvelle cétone est un composé saturé, puisqu'elle ne décolore pas une solution, même très étendue de brome dans le chloroforme.

La *semi-carbazone*, préparée comme d'ordinaire, se présentait sous forme d'une huile visqueuse qui a cependant fini par devenir cristalline.

Après avoir été exposée sur une plaque poreuse, la masse a été recristallisée plusieurs fois dans l'alcool méthylique étendu, d'où elle s'est déposée en aiguilles blanches et fines, fusibles entre 171 et 172°.

L'analyse de cette substance a donné les nombres suivants :

0,0510 gr. de substance ont donné			0,0118 gr. CO^2 et 0,0430 H^2O	
C.	63,1 »	H.	9,4 °/₀	
Théorie $C^{10}H^{19}OAz^3$ C.	63,1 »	H	9,1 »	

La semi-carbazone est soluble dans l'acide sulfurique étendu (25 °/₀) et régénère la cétone pure, lorsqu'on chauffe la solution sulfurique.

DIHYDRUMBELLULONE DIBROMÉE, $C^{10}H^{14}OBr^2$.

La substance cristalline isolée de la fraction moins volatile (160 à 190°), qui a été obtenue par l'action de la chaleur sur l'umbellulone dibromée (voir plus haut), était fusible à 118°. Recristallisée dans le pétrole léger, elle se présentait en belles lamelles blanches et brillantes qui fondaient entre 119 et 119°,5 sans se décomposer :

Analyse : I. 0,1230 gr. de substance ont donné . . .			0,1754 gr. CO^2 et 0,0525 gr. H^2O		
II 0,1909 » » » . . .			0,2744 » » 0,0785 »		
III. 0,3489 » » » . . .			0,3225 » AgBr.		
I. C. . . .	38,9 °/₀	H. . . .	4,7 °/₀		
II. C. . . .	39,2 »	H. . . .	4,6 »		
III. Br . . .	51,5 »	H. . . .	51,5 »		
Théorie $C^{10}H^{14}OBr$ C. . . .	38,7 »	H. . . .	4,5 »	H. . .	51,6 °/₀

Une solution de ce dérivé dibromé, renfermant 0,5232 de substance dans 25 centimètres cubes de chloroforme, a donné $\alpha_D = + 0°,8'$ dans un tube de 100 millimètres, d'où l'on $[\alpha]_D = + 6°,4'$.

La dihydrumbellulone dibromée peut aussi être recristallisée avec avantage dans l'alcool méthylique chaud. De la solution alcoolique, elle se dépose en aiguilles prismatiques brillantes. C'est un composé saturé, puisqu'il ne décolore pas à l'ébullition une solution chloroformée de brome. Il n'est pas attaqué par l'acide nitrique bouillant et n'agit pas sur l'hydroxylamine en solution alcoolique bouillante.

Dihydrumbellulone monobromée, $C^{10}H^{15}OBr$.

20 grammes de dihydrumbellulone dibromée ont été dissous dans 200 centimètres cubes d'acide acétique glacial et additionnés de 40 grammes de poudre de zinc. Le mélange a été chauffé pendant 5 heures au bain-marie et broyé ensuite avec une nouvelle quantité d'acide acétique glacial. Après avoir séparé par le filtre les sels de zinc insolubles, on a précipité la portion filtrée par l'eau. Le précipité cristallin obtenu a été lavé et séché sur une plaque poreuse. Il pesait 13 grammes et fondait entre 58 et 59°. Recristalllisé dans l'alcool méthylique étendu, il fondait à la même température. L'analyse a donné les nombres suivants :

I. 0,2044 gr. de substance ont donné	. . . . .	0,3885 gr. CO^2	et 0,1181 gr. H^2O	
II. 0,2046 »	»	0,3912 »	0,1224 »	
I. C. . . .	59,9 %	H. . . .	6,4 %	
II. C. . . .	52,1 »	H. . . .	6,6 »	
Théorie $C^{10}H^{15}OBr$ C. . . .	51,9 »	H. . . .	6,5 »	

Une solution contenant 0,41639 de substance dans 25 centimètres cubes de chloroforme a donné $\alpha_D = 1°,10'$ dans un tube de 100 millimètres, d'où $[\alpha]_D = 70°,1'$.

La dihydrumbellulone monobromée est aisément soluble dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique chauds, dans l'acétate d'éthyle, la benzine, le chloroforme et le pétrole. A l'état fondu, elle dégage une odeur qui ressemble à celle du camphre bromé. C'est une substance saturée qui n'agit ni sur le brome en solution chloroformée, ni sur l'hydroxylamine en solution alcoolique.

Tétrahydrumbellol $C^{10}H^{19}OH$

13 grammes de dihydrumbellulone monobromée ont été dissous dans 150 centimètres cubes d'alcool éthylique et traités par 10 grammes de sodium ajoutés par petites portions à la fois. La solution n'a pas été refroidie pendant l'opération. La totalité du sodium ajoutée, on a refroidi et étendu d'eau le liquide afin de précipiter l'huile insoluble. Celle-ci a été épuisée par l'éther, la solution éthérée a été lavée par l'eau, séchée au moyen de chlorure de calcium, et l'éther a été chassé par distillation. L'huile ainsi obtenue a été distillée à 60 millimètres de pression et a passé presque entièrement entre 125 et 130°. Soumise à la distillation fractionnée à la pression ordinaire, elle a passé pour la plupart entre 205 et 209. La température la plus constante a été celle de 207 à 208° (corr.). De cette manière on a obtenu une huile incolore qui avait une odeur camphrée rappelant celle du bornéol.

Analyse I : 0,1076 gr. de substance ont donné		0,3015 gr. CO^2	et 0,1012 gr. H^2O	
II : 0.1305 »	»	0,3672 »	0,1512 »	
I. C.	76,5 %	H.	12,8 %	
II. C.	76,7 »	H.	12,4 »	
Théorie : $C^{10}H^{20}O$ C.	76,9 »	H.	12,8 »	

Densité 0,9011 à $\frac{15°}{15°}$; $[\alpha]_D = - 66°$

Oxydation de l'umbellulone par le permanganate de potasse
Formation d'une lactone $C^9H^{12}O^2$

30 grammes d'umbellulone ont été analysés avec 500 centimètres cubes d'eau, le mélange a été refroidi au moyen de glace, et additionné d'une solution à 3 % de permanganate de potasse jusqu'à coloration persistante. Pour oxyder 30 grammes d'umbellulone il a fallu employer 80 grammes de permanganate, ce qui correspond à 4 atomes d'oxygène. Le liquide filtré a été évaporé juqu'à petit volume, acidifié par la quantité calculée d'acide sulfurique et distillé dans un courant de vapeur. La portion distillée renfermait une petite quantité d'une huile insoluble et douée d'une odeur lactonique agréable.

Le résidu de distillation acide, saturé de sulfate d'ammoniaque, a laissé déposer une huile visqueuse qui a été reprise par l'éther, la solution éthérée a été séchée au moyen de chlorure de calcium et l'éther a été chassé. L'huile visqueuse ainsi obtenue a été soumise à la distillation fractionnée à 20 millimètres de pression.

A l'exception d'une petite fraction qui a passé à 170°, la totalité de l'huile a distillé entre 170 et 220° sous forme d'une huile jaune. Celle-ci n'était que partiellement soluble dans une solution de carbonate de soude. La fraction entière a donc été agitée avec une solution de carbonate de soude, et la portion insoluble a été reprise par l'éther.

La solution éthérée a été agitée à plusieurs reprises avec une solution de carbonate de soude, lavée par l'eau, séchée au moyen de carbonate de potasse, et l'éther a été chassé. Soumis à la distillation fractionnée, le résidu a fourni un liquide à peu près incolore, bouillant entre 217 et 221°, et possédant une odeur lactonique agréable.

0,1269 gr. de substance ont donné		0,3284 gr. CO^2	et 0,0926 gr. H^2O
C.	70,6 %	H.	8,1 %
Théorie : $C^9H^{12}O^2$ C.	71,1 »	H.	7,9 »

La nature lactonique de cette substance a été démontrée par la transformation de celle-ci en sel barytique de l'oxacide correspondant.

A cet effet, la lactone pure a été mise à digérer avec une solution concentrée de baryte jusqu'à ce que l'odeur de la lactone ait disparu. La baryte en excès a été éliminée par un courant d'anhydride carbonique, la solution filtrée a été évaporée et abandonnée dans le vide de l'exsiccateur sur de l'acide sulfurique. Le sel barytique a ainsi été obtenu sous forme d'une croûte dure qui a été pulvérisée, séchée à 110° et analysée

0,218 gr. de substance ont donné	0,1033 gr. $BaSO^4$
$(C^9H^{13}O^3)^2Ba$	0,1039 »

Le sel barytique est extrêmement soluble dans l'eau froide. La solution n'est pas précipitée par le nitrate d'argent.

Sur les parties constitutives de l'essence de laurier de Californie.

Par MM. **F.-B. Power** et **F.-H. Lees.**

(*Journal of the Chemical Society*, **1904**, p. 629.)

Le laurier de Californie, *Umbellularia californica* (Nuttal), est un joli arbre à feuillage permanent qui est distribué sur un territoire s'étendant des vallées de l'Orégon par la Californie et le long des pentes occidentales de la Sierra-Nevada jusqu'aux pentes méridionales des montagnes San-Bernardino. Il est aussi connu sous le nom de « laurier de montagne », « cajeput », etc.

L'huile essentielle, obtenue par distillation des feuilles de laurier, a été décrite comme une huile jaune pâle, à forte odeur aromatique. Inhalée en quantité considérable, l'essence attaque les muqueuses, produit des maux de tête et fait couler des larmes.

La seule étude chimique faite jusqu'à présent de cette essence est due à Stillmann (1) qui a obtenu par distillation fractionnée deux portions principales, l'une bouillant entre 167 et 168°, l'autre entre 215 et 216°. Stillmann a assigné à la première la composition représentée par la formule $C^{20}H^{32}H^2O$, et correspondant au « terpinéol » de Wiggers ; mais ce terpinéol a été reconnu depuis comme étant un mélange de plusieurs substances.

La fraction 215 à 216° qui conservait l'odeur caractéristique de l'essence avait, d'après Stillmann, la composition répondant à la formule $C^8H^{12}O$. Il n'en a pas déterminé la nature chimique, mais il lui a donné le nom d' « umbellol ». Les résultats des expériences qui suivent montrent que les deux fractions obtenues par Stillmann étaient constituées par des mélanges de différentes substances.

Partie expérimentale.

L'essence employée dans nos expériences (1 200 grammes) a été spécialement préparée pour nous en Californie, par distillation des feuilles de laurier. Elle formait une huile jaune pâle, douée d'une odeur qui, de prime abord, paraissait plutôt agréable et rappelant celle du camphre. Mais, fortement aspirée, elle était excessivement caustique et attaquait surtout les membranes muqueuses du nez et des yeux.

Propriétés. — Densité, 0,9483 à $\frac{16°}{16°}$; rotation optique, 22° (tube de 100 millimètres).

L'essence était entièrement soluble dans 1 partie 1/2 d'alcool à 70 °/₀, et ne fournissait pas de composé solide avec le bisulfite de soude. Elle ne contenait ni soufre ni azote.

Le dosage des acides libres et des éthers a donné les nombres suivants :

10,35 gr. d'essence ont exigé 1,5 c. c. de solution demi-normale de soude alcoolique pour la neutralisation des acides libres. En ajoutant de l'alcali en excès et faisant bouillir, 0,8 c. c. de soude ont été employés pour la saponification des éthers. Exprimés en $C^{10}H^{17}C^2H^3O^2$, ceux-ci n'existaient dans l'essence que dans la proportion de 0,8 °/₀. L'ébullition avec l'alcali en excès n'a pas fait disparaître l'odeur caustique de l'essence.

Pour isoler la petite quantité d'acides libres, l'essence a été agitée quatre fois avec une solution étendue de carbonate de soude et finalement avec de l'eau. Les liquides réunis ont été épuisés par l'éther pour éliminer l'essence entraînée mécaniquement, évaporés à un petit volume, acidifiés par l'acide sulfurique et distillés dans un courant de vapeur.

Epuisée par l'éther, la portion distillée a fourni 2,3 gr. d'un acide huileux jaune clair, qui a été transformé en sel argentique. Celui-ci présentait un précipité blanc dense et amorphe. Deux fractions recueillies séparément ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

a) 0,1523 gr. de substance ont fourni	0,0495 gr. Ag. = 32,5 °/₀
b) 0,1277 » »	0,0599 gr. Ag. = 46,9 »

Les liquides aqueux épuisés par l'éther contenaient encore un acide qui a été transformé en sel de baryum. Traité par le sulfate d'argent, celui-ci a donné un précipité blanc qui s'est immédiatement réduit à l'état d'argent métallique. Une autre portion du sel de baryum a donné un précipité de calomel avec une solution de chlorure mercurique. L'essence de tilleul semble donc renfermer une petite quantité d'acide formique accompagné d'un mélange d'acides gras supérieurs.

(1) *Berichte*, **1880**, t. XIII, p. 629.

Identification de l'eugénol

Après l'élimination des acides, la totalité de l'essence a été agitée six fois avec une solution à 5 °/₀ de potasse caustique et ensuite plusieurs fois avec de l'eau pure. Les liquides alcalins réunis ont été épuisés par l'éther pour éliminer l'essence entraînée mécaniquement et acidifiée par l'acide sulfurique. Il s'est séparé un liquide huileux qui a été repris par l'éther, la solution éthérée a été lavée, séchée et distillée pour chasser l'éther. L'huile ainsi obtenue (20 grammes) a été alors soumise à la distillation sous pression réduite (80 millimètres). Elle a passé entièrement entre 170 et 180°, mais la principale portion a passé entre 170 et 172°. Une fraction recueillie à cette dernière température a fourni à l'analyse les nombres suivants :

0,1106 grammes de substance ont donné		0,2964 grammes CO^2 et 0,0749 grammes H^2O		
C	73,1 °/₀	H	7,5 °/₀	
Théorie : $C^{10}H^{12}O^2$	73,2 »	H	7,3 »	

La fraction a donné une coloration bleue avec le chlorure ferrique.

Le dérivé benzoylé, recristallisé dans l'alcool, fondait entre 69 et 70°.

L'essence examinée contenait donc une proportion considérable d'eugénol.

Distillation fractionnée de l'essence

L'essence résultant de la précédente opération a été mélangée avec une grande quantité d'éther, et le mélange a été séché sur du chlorure de calcium L'éther séché, l'essence résiduaire a été distillée à la pression ordinaire jusqu'à ce que la température ait atteint 207°. La distillation a ensuite été poursuivie sous pression réduite. Il est resté une petite quantité d'une substance brune et non volatile.

L'essence ainsi distillée a été soumise à une série de distillations fractionnées à la pression ordinaire. On a recueilli les fractions suivantes : 150 à 165° ; 165 à 169° ; 169 à 173° ; 173 à 175° : 175 à 180° ; 180 à 185° ; 185 à 195° ; 195 à 205° ; 205 à 215° ; 215 à 217° ; 217 à 220° ; 222 à 227° ; 227 à 233° ; 235 à 245° ; 245 à 250°.

Idendification du pinène

Fraction 150 *à* 165° (densité, 0,8659 à $\frac{16^\circ}{16^\circ}$; $\alpha_D = 20^\circ$ dans un tube de 200 millimètres). Cette fraction présentait un liquide limpide et incolore, doué d'une odeur terpénique et à peu près insoluble dans l'alcool à 70 °/₀.

Analyse : 0,1491 grammes de substance ont donné		0,4672 CO^2 et 0,1567 H^2O		
C.	85,5 °/₀	H.	11,7 °/₀	
Théorie : $C^{10}H^{16}$ C.	88,2 »	H.	11,8 »	

Cette fraction était évidemment constituée par un hydrocarbure accompagné d'une petite quantité d'une substance oxygénée qui ne pouvait être éliminée par distillation. L'hydrocarbure a été transformé en dérivé nitrosochloré, et celui-ci en nitrolpipéridine fusible entre 119 et 120°, et nitrolbenzylamine fusible entre 124 et 125°. Il n'était donc autre que le l-pinène.

Fraction 165 *à* 169° (densité, 0,8770 à $\frac{16^\circ}{16^\circ}$; $\alpha_D = 18^\circ,20'$ dans un tube de 100 millimètres). Cette fraction avait une odeur rappelant celle du pinène et en même temps légèrement camphrée. Elle était formée par du pinène accompagné d'une plus grande quantité de composé oxygéné que la précédente fraction.

Fraction 169 *à* 173° (densité, 0,8903 à $\frac{16^\circ}{16^\circ}$; $\alpha_D = -13^\circ,12'$ dans un tube de 100 millimètres). Cette fraction avait une odeur plus camphrée que la précédente. La recherche du phellandrène a donné un résultat négatif.

Fraction 173 *à* 175°. La quantité de cette fraction était relativement petite.

Identification du cinéol

Fraction 175 *à* 180° (densité, 0,9092 à $\frac{16^\circ}{16^\circ}$, $\alpha_D = -3^\circ,30'$ dans un tube de 100 millimètres). Cette fraction très importante présentait un liquide incolore possédant l'odeur camphrée et caractéristique du cinéol.

Analyse ? 0,1194 gr. de substance ont donné		0,3381 gr. CO^2 et 0,1205 H^2O		
C.	80,6 °/₀	H.	11,7 °/₀	
Théorie : $C^{10}H^{18}O$ C.	77,5 »	H.	11,7 »	

Cette fraction était donc formée par une substance oxygénée accompagnée, d'une petite quantité d'hydrocarbure. Avec le pyrol tétraiodé, la substance a fourni le double composé caractéristique du cinéol, $C^{10}H^{18}O$, C^4I^4AzH, fusible à 115°.

La fraction a été dissoute dans l'éther de pétrole, et la solution refroidie a été saturée d'acide bromhydrique. Le bromhydrate formé a été décomposé par le carbonate de soude, et le cinéol régénéré a été identifié par ses propriétés physiques et par l'analyse élémentaire.

Densité, 0,9276 à $\frac{16^\circ}{15^\circ}$. Rotation optique ± 0°.

Analyse : 0,1293 gr. de substance ont donné		0,3672 gr. CO^2 et 0,1368 gr. H^2O		
C.	77,5 °/₀	H.	11,8 °/₀	
Théorie : $C^{10}H^{18}O$ C.	77,9 »	H.	11,7 »	

La tentative de déceler la présence de limonène et de dipentène dans la même fraction, par l'intermédiaire de leur dérivé cristallin tétrabromé, a échoué. Le produit bromé obtenu était huileux et refusait de cristalliser.

Fractions 180 *à* 185° *et* 185 à 195°. — La proportion de ces deux fractions était relativement très petite. Elles possédaient une odeur prononcée de cinéol et étaient évidemment formées par cette substance accompagnée de substances provenant des fractions à point d'ébullition plus élevé.

Fraction 195 à 205° (densité, 0,9308 à $\frac{15°}{15°}$; α_D = — 22°,48′ dans un tube de 100 millimètres). Très petite fraction.

Analyse I : 0,1036 gr. de substance ont donné		0,3015 gr. CO^2 et 0,1012 gr. H^2O		
II : 0,1020 » »		0,2978 » 0,0990 »		
I : C.	79,4 %	H.	10,9 %	
II : C.	79,5 »	H.	10,8 »	

La fraction possédait l'odeur des fractions précédentes contenant du cinéol, en même temps que l'odeur piquante des fractions à point d'ébullition plus élevé.

5 grammes de cette fraction ont été oxydés par l'acide chromique en vue de déceler la présence de linalool par la formation de citral. Le résultat a été négatif.

Fraction 205 à 215° (densité, 0,9460 à $\frac{15°}{15°}$; α_D = — 30°,3′ dans un tube de 100 millimètres). Cette fraction relativement peu importante était douée d'une odeur très piquante et ne différait pas beaucoup de la principale fraction recueillie entre 217 et 222°.

Analyse I : 0,1036 gr. de substance ont donné		0,3011 gr. CO^2 et 0,1012 gr. H^2O		
II : 0,0870 » »		0,0810 » 0,0810 »		
I : C.	79,2 %	H.	10,1 %	
II : C.	78,7 »	H.	10,3 »	

Bien que ces chiffres montrassent que cette fraction était constituée par la même substance que la grande fraction 217 à 222°, la présence possible de petites quantités de camphre ou de bornéol n'était pas exclue.

Pour rechercher ces substances, 10 grammes de liquide ont été chauffés au bain-marie pendant une demi-heure avec une solution de 80 grammes de bichromate de potasse et 120 grammes d'acide sulfurique dans 200 centimètres cubes d'eau. Pendant l'oxydation, l'odeur de camphre ne s'est pas fait sentir. Le camphre n'a pu non plus être décelé dans la portion distillée lorsque le liquide a été distillé dans un courant de vapeur.

Fraction 215 à 217° (densité, 0,9546 à $\frac{15,5°}{15°}$; α_D = — 34°35′ dans un tube de 100 millimètres). Cette fraction avait les mêmes propriétés que la fraction suivante.

Séparation d'une nouvelle cétone en $C^{10}H^{14}O$, l'umbellulone

Fraction 217 à 222° (densité, 0,9614 à $\frac{15°,5}{15°}$; α_D = — 36°,33′ dans un tube de 100 millimètres). Cette fraction, qui était la plus grande de toutes et qui contenait la partie constitutive la plus intéressante de l'essence de laurier, était incolore, avait une odeur très piquante rappelant celle de la menthe.

Analyse : 0,1226 gr. de substance ont donné		0,3309 CO^2 et 0,1084 H^2O	
C.	78,9 %	H.	9,9 %

Au cours de la distillation de cette fraction, il a été observé que le point d'ébullition le plus constant était celui de 218° (à la pression de 752 millimètres). Une certaine quantité de substance recueillie à cette température a également été analysée.

I : 0,1226 gr. de substance ont donné		0,3309 CO^2 et 0,1078 gr. H^2O	
II : 0,0958 » »		0,2780 » 0,0847 »	
I : C.	79,3 %	H.	9,8 %
II : C.	79,1 »	H.	9,8 »

La détermination des constantes physiques a donné les nombres suivants :

Densité, 0,9584 à $\frac{15°}{15°}$; α_D = — 37° dans un tube de 100 millimètres.

Ces nombres tendent à montrer que la fraction 217 à 222° était formée principalement par une substance répondant à la formule $C^{10}H^{14}O$ qui exige C = 80,0 % et H = 9,3 %.

La substance en question est entrée aisément en réaction avec la semicarbazide et l'hydroxylamine, mais n'a pas donné la réaction de Schiff avec la rosaniline. C'était donc une cétone. Parmi les cétones retirées jusqu'à présent des huiles essentielles, aucune n'a l'odeur excessivement piquante de cette substance. Celle-ci est isomérique avec une autre cétone naturelle, la carvone. De plus, l'étude plus approfondie de la cétone de l'essence de laurier a démontré que celle-ci n'était identique à aucune des cétones connues. Nous avons donné à la nouvelle cétone, eu égard à son origine, le nom d'*umbellulone*.

L'umbellulone ne se combine pas au bisulfite de soude et ne forme pas de composé avec l'hydrogène sulfuré, comme son isomère, la carvone. Elle se combine directement et en proportions atomiques au brome et décolore facilement à froid le permanganate de potasse. Il en résulte que la nouvelle cétone ne renferme qu'une seule liaison éthylénique et, répondant à la formule $C^{10}H^{14}O$, elle doit être constituée par deux noyaux fermés. La manière dont elle se comporte avec la semicarbazide et l'hydroxyla-

mine est anormale. Dans les conditions ordinaires, ces bases réagissent avec les cétones pour former, avec élimination d'eau, la semicarbazone ou l'oxime correspondantes, mais en même temps les éléments de ces bases se fixent sur les deux atomes de carbone de la liaison éthylénique. Cette propriété de certaines cétones cycliques, non saturées et possédant une chaîne ouverte, avait été observée par Harries et ses collaborateurs (1), par Tiemann (2) et, plus récemment, par Rupe et Schlochoff (3).

SEMICARBAZIDODIHYDRUMBELLULONESEMICARBAZONE $C^{10}H^{15} = (Az\,AzH\,CO\,AzH^2)\,CH^4OAz^3$ ET RÉGÉNÉRATION DE L'UMBELLULONE PURE $C^{10}H^{14}O$.

20 grammes d'umbellulone ont été traités par 40 grammes de chlorhydrate de semicarbazide et 50 grammes d'acétate de soude dissous dans une quantité aussi petite que possible d'eau, et le mélange a été additionné d'alcool méthylique, de manière à avoir une solution claire. Au bout de trois jours le mélange a été traité par une grande quantité d'eau, ce qui a amené la formation d'un dépôt volumineux blanc et cristallin. Celui-ci a été recueilli, bien lavé avec de l'eau, pour éliminer la cétone non combinée.

Le produit ainsi obtenu (le rendement n'a pas dépassé 50 %) fondait à 216° avec dégagement de gaz, et était pratiquement pur. Recristallisé dans l'alcool éthylique, il s'est séparé en rosettes d'aiguilles fines fusibles à 217° avec dégagement de gaz.

Analyse I : 0,1751 gr. de substance ont donné		1,3276 gr. CO^2 et 0,1260 gr. H^2O	
II : 0,1222 » »		0,2288 » 0,1885 »	
I : C.	51,0 %	H.	8,0 %
II : C.	51,1 »	H.	8,0 »

Le produit est aisément soluble dans l'eau chaude sans décomposition. Par le refroidissement de sa solution aqueuse, il se dépose en cristaux cubiques et transparents, fusibles à 217°, avec dégagement gazeux.

Analyse de la substance recristallisée dans l'eau :

0,1128 gr. de substance ont donné		0,2120 gr. CO^2 et 0,0810 gr. H^2O			
0,1268 » »		32,2 c. c. d'azote à 22° et 766 mm.			
C . . .	51,2 %	H . . .	8,0 %	Az . . .	29,8 %
Théorie ; $C^{12}H^{22}O^2Az^6$: C . . .	51,1 »	H . . .	7,8 »	Az . . .	29,8 »

La semicarbazidodihydrumbellulonesemicarbazide est soluble dans les acides minéraux étendus. Si l'on chauffe la solution acide, l'umbellulone est régénérée quantitativement. Ce procédé a été utilisé pour préparer la cétone à l'état pur, en vue de la détermination de ses constantes physiques.

Une quantité déterminée de semicarbazidodihydrumbellulonesemicarbazide a été mélangée avec 500 centimètres cubes d'eau et la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour effectuer la décomposition, et le mélange a été distillé dans un courant de vapeur. L'umbellulone contenue dans la portion distillée a été épuisée par l'éther, la solution éthérée a été séchée au moyen de chlorure de calcium, et l'éther a été chassé par distillation. Soumis à la distillation, le résidu a passé entre 219 et 220° (corr.) à la pression de 749 millimètres. C'était un liquide parfaitement incolore, dont l'odeur paraissait de prime abord agréable, mais fortement aspirée produisait les effets décrits plus haut.

L'analyse du produit ainsi purifié a donné les nombres suivants :

I : 0,1634 gr. de substance ont donné		0,4778 gr. CO^2 et 0,1370 gr. H^2O	
II : 0,1400 » »		0,4083 » 0,1195 »	
I : C.	79,7 %	H.	9,3 %
II : C.	79,5 »	H.	9,5 »
Théorie : $C^{10}H^{14}O$ C.	80,0 »	H.	9,3 »

Propriétés physiques :

Densité, 0,9581 à $\frac{15^\circ}{15^\circ}$; $\alpha_D = -37^\circ$ (tube de 100 millimètres.)

HYDROXYLAMINODIHYDRUMBELLULONEOXIME $C^{10}H^{15} = (AzOH)\,AzH\,OH$

15 grammes d'umbellulone ont été ajoutés à 4 fois la quantité moléculaire d'hydroxylamine en solution méthylique. Cette solution a été préparée en ajoutant du méhtylate de sodium (9,2 gr. Na dans 300 centimètres cubes d'alcool méthylique) à 28 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous également dans 300 centimètres cubes d'alcool méthylique. Le mélange a ensuite été bouilli pendant 2 heures. Après avoir complètement éliminé l'alcool méthylique par distillation, on a mélangé le résidu avec du chlorure de sodium et de l'eau, et épuisé par l'éther l'huile visqueuse qui n'est pas entrée en solution. La solution éthérée a été lavée, séchée et distillée pour chasser l'éther. Le produit obtenu (18 grammes) était un liquide presque incolore, de consistance mielleuse.

Afin d'éliminer la petite quantité de substance non transformée en oxime, le produit a été traité par l'acide sulfurique, qui dissout facilement l'oxime, et la portion non dissoute a été épuisée par l'éther. En ajoutant une solution de carbonate de soude à la solution acide, l'oxime a été régénérée. Elle a été alors extraite par l'éther, la solution éthérée a été séchée et distillée pour chasser l'éther. Après avoir été abandonné pendant quelque temps dans le vide de l'exsiccateur, le produit présentait une masse

(1) *Berichte*, t. XXX, p. 230.
(2) *Berichte*, t. XXX, p. 251 ; t. XXXIII, p. 562.
(3) *Berichte*, t. XXXVI, p. 4377.

dure, brillante, légèrement verdâtre et amorphe. Il a pu facilement être réduit en poudre. Jusqu'à présent, il a été impossible de l'obtenir à l'état cristallin.

Analyse : 0,2035 gr. de substance ont donné 23,2 cc. d'azote à 23° et 768 millimètres
Az . . . . . 13,0 %
Théorie : $C^{10}H^{18}O^2Az^2$ Az . . . . . 14,1 »

Bien que le pourcentage d'azote obtenu soit un peu inférieur à la quantité théorique, le résultat est assez probant pour permettre de conclure à la formule $C^{10}H^{18}O^2Az^2$. L'oxime simple n'exige que 8,5 % d'azote. L'écart entre le nombre théorique et le résultat obtenu à l'analyse était probablement dû à ce que le produit analysé renfermait une petite quantité d'hydroxylaminodihydrumbellulone $C^{10}H^{15}O$ AzH OH.

L'hydroxylaminodihydrumbelluloneoxime ressemble beaucoup à la diacétonehydroxylamine (1), à l'hydroxylaminodihydropulégone (pulégonehydroxylamine (2) et à l'hydroxylaminodihydrocarvoxime (3). Elle est aisément soluble dans les alcalis caustiques étendus, et aussi dans les acides étendus avec formation de sels. Sa dissolution dans la soude caustique réduit la liqueur de Febling, même à froid.

Fraction 222 à 227° (densité, 0,9842 à $\frac{15^\circ}{15^\circ}$; α_D = — 29°,17′ dans un tube de 100 millimètres). Petite fraction possédant une odeur prononcée d'umbellulone et une faible odeur de safrol. Elle était formée par de l'umbellulone et quelques composés des fractions suivantes :

Identification du safrol

Fraction 227 à 235° (Densité, 0,9976 à $\frac{15^\circ}{15^\circ}$; α_D = — 20°,27′ dans un tube de 100 millimètres). — Un peu plus grande que la fraction précédente, la fraction 227 à 235° était douée d'une odeur de safrol très nette.

Lors de la distillation de cette fraction, il a été observé qu'elle bouillait presque constamment à 230-231°. Une petite quantité d'essence a été recueillie à cette température pour l'analyse élémentaire et la détermination des constantes physiques.

Analyse : 0,0851 gr. de substance ont fourni 0,2411 gr. CO^2 et 0,068 gr. H^2O
C. . . . . 77,3 % H. . . . . 8,9 %

Densité, 0,9930 à $\frac{16^\circ}{16^\circ}$; α_D = — 25°,4′ (tube de 100 millimètres).

Afin de confirmer la présence de safrol et de déterminer si le produit renfermait aussi du géraniol, 10 grammes de liquide ont été oxydés à chaud par 50 grammes de bichromate de potasse et 16 grammes d'acide sulfurique dissous dans 160 centimètres cubes d'eau. Le produit d'oxydation brun a été épuisé par l'éther et le dissolvant a été chassé. Le résidu qui avait l'odeur de pipéronal, a été agité vigoureusement avec une solution saturée de bisulfite de soude. Au bout d'un certain temps, le liquide a laissé déposer un composé cristallin qui a été recueilli, lavé à l'éther et décomposé par une solution étendue de soude caustique. L'huile mise en liberté a été épuisée par l'éther de pétrole, et l'éther a été chassé. Le résidu additionné d'un cristal de pipéronal s'est pris en une masse cristalline. Les cristaux fondaient à 35° et possédait l'odeur caractéristique du pipéronal. Nous avons donc démontré ainsi que l'essence de laurier renferme du safrol, mais en très petite quantité.

Fraction 235 à 245° (Densité, 1,013 à $\frac{15^\circ}{15^\circ}$; α_D = — 8°,40′ dans un tube de 100 millimètres). — La fraction, à peu près aussi grande que la précédente, avait l'odeur de safrol. Pendant la distillation, une portion a été recueillie séparément à 240°, la température s'étant maintenue constante. L'analyse de cette portion a donné les nombres suivants :

0,0846 gr. de substance ont donné 0,2361 gr. CO^2 et 0,0664 gr. H^2O
C. . . . . 76,1 % H. . . . . 8,7 %

Constantes physiques :

Densité, 1,009 à $\frac{16^\circ}{16^\circ}$; α_D = — 11°,41′ (tube de 100 millimètres).

Cette fraction avait pour une bonne partie la même composition que la fraction suivante.

Identification de l'éther méthylique de l'eugénol

Fraction 245 à 250° (Densité, 1,021 à $\frac{16^\circ}{16^\circ}$; α_D = — 2°22′). — Fraction importante qui avait une légère coloration jaune et était à peu près inodore. Le majeure partie de cette fraction bouillait entre 248 et 250°. L'analyse d'une portion recueillie à cette température a donné les nombres suivants :

0,1035 gr. de substance ont donné 0,2846 gr. CO^2 et 0,0796 gr. H^2O
C. . . . . 75,0 % H. . . . . 8,5 %
Théorie : $C^{11}H^{14}O^2$ C. . . . . 74,2 » H. . . . . 3,9 »

Le produit a pu facilement être transformé avec un très bon rendement en éther méthylique dibromé de l'eugénol bromé C^6H^2Br (OCH^3) $C^3H^5Br^2$ qui, recristallisé dans l'alcool méthylique, fondait entre 78 et 79°. Oxydé par le permanganate de potasse, le produit a fourni de l'acide vératrique fusible à 177°.

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 1376. — (2) *Berichte*, t XXXIV, p. 1809. — (3) *Berichte*, t. XXXI, p. 1810.

Résumé

Les résultats des recherches décrites plus haut permettent de tirer la conclusion que l'essence de laurier de Californie renferme les substances suivantes :

1. Eugénol.	1,7 °/₀
2. l-pinène	6,0 »
3. Cinéol	20,0 »
4. *Umbellulone* $C^{10}H^{14}O$.	60,0 »
5. Safrol	très petite quantité
6. Ether méthylique de l'eugénol	10,0 °/₀
7. Mélange d'acides gras contenant de l'acide formique.	très petite quantité

Note sur la composition de l'essence de tilleul et sur un nouveau sesquiterpène.

Par MM. **Herbert Edward Burgess** et **Théodore Henry Page**.

(*Journal of the Chemical Society*, **1904**, p. 414.)

L'examen d'une essence de tilleul exempte de terpènes ou concentrée a révélé que ce produit renfermait 40 °/₀ environ d'alcools libres.

L'essence a été séparée par distillation dans le vide en deux fractions :

1° La fraction qui bouillait entre 100 et 105° (à 17 millimètres de pression) et avait une densité de 0,430 à 15°, était visqueuse et présentait l'odeur caractéristique de l'essence. Par fractionnement réitéré, le rendement obtenu a été à peu près égal à la proportion d'alcools trouvée par dosage direct. Le produit avait les propriétés suivantes :

Densité, 0,934 à 15° ; rotation optique, — 19°,30' (tube de 100 millimètres) ; n_D = 1,4806 à 20°.

Placée dans un mélange réfrigérant et ensemencée d'un cristal de terpinéol, la fraction s'est presque entièrement solidifiée. Séparé d'avec la liqueur-mère et recristallisé dans l'alcool, le produit fondait à 35°. A l'état de surfusion, la substance avait les propriétés suivantes :

Densité, 0,941 à 15° ; $[\alpha]_D$ = — 20° ; n_D = 1°,4829 à 20°.

Elle bouillait à 214° à la pression de 762 millimètres.

Le terpinéol a ensuite été caractérisé par la préparation d'un certain nombre de ses dérivés. Quelques-uns de ceux-ci présentaient un point de fusion un peu bas ; mais c'est toujours le cas, lorsqu'on compare les dérivés du terpinéol actif à ceux du terpinéol inactif.

Le *nitrosolchlorure* a été obtenu avec un rendement presque quantitatif en ajoutant un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique glacial à un mélange bien refroidi de terpinéol et de nitrite d'amyle dans l'acide acétique glacial et précipitant le produit par l'eau glacée. Après recristallisation dans l'acide acétique glacial, le nitrosochlorure fondait à 105-106°.

Le *nitrolanilide* préparé en chauffant le produit ci-dessus avec l'aniline en solution alcoolique, cristallisait bien de sa solution alcoolique et fondait entre 150 et 151°.

Le *phényluréthane* s'est séparé lentement d'un mélange de volumes égaux de terpinéol et de phénylcarlimide. Après recristallisation dans l'alcool, il fondait à 111°.

Le terpinéol a été oxydé successivement par 2,5 °/₀ de permanganate de potasse et un mélange chromique (densité 1,25). Le second réactif a été ajouté lentement au premier produit d'oxydation dissous dans une petite quantité d'eau. L'huile ainsi obtenue s'est solidifiée après plusieurs jours. Recristallisé dans l'eau, le produit fondait à 62°. Il représentait la cétolactone dérivant du terpinéol (point de fusion, 35°). L'oxime correspondante fondait à 77°.

Ces résultats montrent que le terpinéol lévogyre (point de fusion, 35°) forme une portion considérable de l'essence de tilleul distillée.

Bien que l'odeur particulière de l'essence de tilleul distillée s'attache à la fraction terpinéolique, le terpinéol isolé est dépourvu d'odeur ou présente un faible arôme de lilas. L'arôme est probablement dû à un terpinéol liquide isomère présentant un point d'ébullition un peu plus bas. Mais la preuve de cette supposition n'est pas encore faite.

2° La seconde fraction bouillait entre 130 et 140° (à 17 millimètres de pression) et avait une densité plus faible que la première — 0,900 au lieu de 0,934. Cette fraction n'agissait presque point sur le sodium métallique et était par conséquent constituée par des hydrocarbures qui, à juger par leur point d'ébullition, semblaient être des sesquiterpènes. La fraction a été étendue de deux fois son volume d'éther sec, le mélange a été saturé de gaz chlorhydrique et abandonné à lui-même pendant plusieurs jours. Par l'évaporation de l'éther, on a obtenu des cristaux qui, après recristallisation dans l'acétate d'éthyle fondaient entre 79 et 80°. Ce produit forme des cristaux incolores aisément solubles dans l'acétate d'éthyle, l'acétone ou l'éther, moins solubles dans l'alcool, l'acide acétique et le chloroforme. Il cristallise très facilement et ne s'obtient jamais à l'état huileux, bien que son point de fusion soit relativement peu élevé.

Le chlorhydrate a été mélangé 1 fois 1/2 de son poids d'acétate de soude et 6 parties d'acide acétique, et le mélange a été chauffé à une température voisine de son point de fusion. Les cristaux se sont dissous, mais au bout d'un certain temps, il s'est formé des cristaux de chlorure de sodium. Le mélange refroidi a été jeté dans l'eau, lavé et distillé dans un courant de vapeur.

La portion distillée a été séchée et soumise à la distillation fractionnée sur du sodium métallique. On a obtenu une huile incolore possédant une légère odeur caractéristique. Elle se résinifiait rapidement, même placée dans un flacon bien bouché, mais rempli en partie.

L'huile bouillait à 131° à 9 millimètres de pression, et de 262 à 263° à la pression de 756 millimètres, dans ce dernier cas en se décomposant en partie.

Propriétés. — Densité, 0,873 à 15° ; $[\alpha]_D = \pm 0°$; $n_D = 1,4935$ à 15° et 1,4910 à 19,5° ; réfraction moléculaire 68,2, tandis que l'hydrocarbure $C^{15}H^{24}$ (avec trois doubles liaisons) exige 67,76.

Analyse élémentaire : 0,2768 gr. de substance out donné		0,8970 gr. CO^2 et 0,2986 gr. H^2O		
	C.	88,38 °/₀	H.	11,99 °/₀
Théorie : $C^{15}H^{24}$	C.	88,24 »	H.	11,76 »

En solution acétique étendue, l'hydrocarbure a absorbé près de 6 atomes de brome.

Analyse des chlorhydrates : Cl	34,2 °/₀
Théorie : $C^{15}H^{24}$ 3 HCl	34,0 »

Le chlorhydrate a été le seul dérivé que j'aie réussi à préparer.

Le nitrosolchlorure, le nitrite, le bromure et l'acétate sont peu stables.

Il résulte des données relatées plus haut que l'essence de tilleul distillée renferme un sesquiterpène non encore décrit et différent des autres membres de la série, surtout par sa densité plus faible qui se rapproche de celle des sesquiterpènes oléfiniques.

Je propose de désigner le nouveau sesquiterpène par le nom de « limène ».

Le limène se trouve aussi dans l'essence de tilleul pressée et dans l'essence de citron (fraction bouillant entre 120 et 140°, à 9 millimètres de pression). Le chlorhydrate caractéristique (point de fusion, 79 à 80°) s'obtient facilement en saturant cette fraction par le gaz chlorhydrique. D'autres essences de la même série ont été soumises à l'examen en vue de déterminer si elles renferment du limène.

Sur quelques composés nouveaux trouvés dans l'essence de rose.

Par **MM. H. Soden** et **W. Treff.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXVII, p. 1094.)

Dans la présente note nous nous proposons de consigner brièvement quelques données sur de nouvelles parties constitutives de l'essence de rose. Les détails de ce travail qui se rattache aux recherches exécutées au laboratoire de Heine et Cie, à Leipsick, et publiées antérieurement (1) feront l'objet d'un nouveau mémoire.

I. — Nérol $C^{10}H^{18}O$.

Cet alcool terpénique possédant une odeur de rose très agréable et découvert il y a peu de temps dans l'essence de néroli (2) et dans l'huile de petit grain (3), se trouve dans l'essence de rose dans la proportion de 5 à 10 °/₀. Le nérol extrait de l'essence de rose a les mêmes propriétés que le nérol que nous avons retiré dernièrement de l'essence de petit grain.

Analyse élémentaire	C.	77,86 °/₀	H.	11,87 °/₀
Théorie : $C^{10}H^{18}O$	C	77,85 »	H.	11,77 »

Densité à 15°, 0,8814, point d'ébullition à 736 millimètres de pression, 224 à 225° ; point d'ébullition à 25 millimètres de pression, 125°. L'alcool fixe 4 atomes de brome. Point de fusion du diphényluréthane, 52 à 53°.

L'alcool dévie pendant quelques minutes à gauche, le plan de la lumière polarisée par suite de la présence d'une trace d'impureté (citronnellol), mais à notre avis, l'alcool est optiquement inactif.

Le nérol joue un rôle important dans la production de l'arome de rose. Lorsqu'on ajoute du nérol à un mélange artificiel de géraniol et de citronnellol, le mélange prend une odeur de rose qui ne diffère que très peu de celle des alcools extraits de l'essence de rose au moyen d'anhydride phtalique.

Suivant Tiemann et Schmidt (4), l'essence de rose renfermait 80 °/₀ environ d'alcools, soit 60 °/₀ de géraniol et 20 °/₀ de citronnellol. Ces 60 °/₀ de géraniol renferment aussi une certaine quantité de nérol, dont l'existence était inconnue à l'époque où Tiemann avait fait ses expériences.

II. — Eugénol

Le phénol contenu en très petite quantité dans l'essence de rose (1 °/₀ environ) ne différait ni comme odeur, ni comme propriétés de l'eugénol de néroli.

Densité à 15°, 1,071 ; point d'ébullition à 750 millimètres de pression, 252 à 253° ; point d'ébullition à 5 millimètres de pression, 109 à 11°. *Benzoate* : gros prismes incolores fusibles de 69 à 70°.

III. — Alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$.

Par le fractionnement réitéré des alcools extraits de l'essence de rose au moyen d'anhydride phtalique en solution benzénique, on obtient un alcool sesquiterpénique probablement primaire qui offre beaucoup d'analogies avec le farnesol découvert dans l'essence de cassis.

Analyse :	C.	80,69 °/₀	H.	11,75 °/₀
Théorie :	C.	81,01 »	H.	11,79 »

Densité a 15°, 0,894 ; rotation optique ± 0° ; point d'ébullition à 4 millimètres de pression, 149°.

L'alcool forme une huile mobile et incolore qui possède une faible odeur rappelant celle du bois de cèdre, et se résinifie facilement.

Il fixe 6 atomes de brome et a par conséquent 3 doubles liaisons.

L'essence de rose renferme 1 °/₀ environ d'alcool sesquiterpénique.

---

(1) *Berichte*, t. XXXIV, p. 2808 ; *Moniteur scientifique*.
(2) *Journ. f. prakt. chem.*, t. LXVI, p. 481 ; *Moniteur scientifique*.
(3) *Berichte*, t. XXXVI, p. 265 ; *Moniteur scientifique*. — (4) *Berichte*, t. XXIX, p. 922.

VARIA

Julius Thomsen : « Termokemiske Resultater » Copenhague, 1905.

Cet ouvrage est un résumé détaillé des résultats numériques et théoriques du grand travail expérimental publié il y a 20 ans par l'auteur sous le titre : *Thermochemische Untersuchungen*, sur les phénomènes caloriques des processus chimiques. Le travail en question a paru de 1882 à 1886 en quatre volumes à la librairie Joh.-Ambr. Barth, à Leipsik (1). Il renferme la description exacte des méthodes expérimentales imaginées par l'auteur, les détails des expériences, les résultats directs des expériences calorimétriques, les formules employées pour calculer ceux-ci, de même que la description exacte, avec figures, des appareils originaux employés pour ces recherches, — bref, tout ce qui est nécessaire pour donner au lecteur le tableau exact de l'ensemble du travail et de le mettre à même de se faire une opinion motivée sur la valeur des résultats obtenus.

Dans les *Chemisch-Technische Jahrbücher* de Biedermann, pour l'année 1886, l'apparition de ce travail a été saluée dans les termes suivants :

« Un des expérimentateurs les plus exacts et les plus ingénieux a consigné dans ce volume les fruits de son labeur pendant plus de trente années. Ce qui rend ses travaux particulièrement précieux, abstraction faite de la valeur qu'ils ont acquise par les nombreux faits enregistrés, c'est qu'ils ont été effectués d'après les mêmes méthodes, dans les mêmes appareils et suivant un plan arrêté d'avance et que les unités fondamentales ont été déterminées par le même expérimentateur. Ils s'étendent sur le domaine entier de la chimie ».

L'ouvrage qui vient de paraître ne contient que les résultats numériques et théoriques de ce grand travail expérimental, mais il ne renferme pas les nombreux matériaux expérimentaux consignés dans l'ouvrage principal. C'est pourquoi il a pu être réduit au cinquième de l'ouvrage principal et rendu plus accessible à la majorité des chimistes. L'auteur termine son exposé par le passage suivant :

« Mes recherches thermochimiques commencent par l'année 1851, époque à laquelle j'ai présenté les premiers résultats de mon travail à un congrès des sciences naturelles, à Stockholm. Elles ont ensuite été publiées pendant les années 1853 et 1854 dans les *Poggendorff's Annalen der Physikund Chemie*, t. LXXXVIII, XC, XCI et CXII. Elles constituent dans une certaine mesure le programme des travaux ultérieurs, dont la réalisation m'a pris trente années de ma vie ».

« Toutes les mesures calorimétriques, de même que les déterminations des valeurs fondamentales, ont été effectuées *par moi-même*. Car de cette manière seulement j'ai pu arriver à la certitude que les résultats obtenus méritent confiance. »

« La partie expérimentale, terminée en 1885, de ce grand travail, comprend 3 000 environ de déterminations calorimétriques, sans compter les expériences d'orientation. »

« Dès le début, j'avais réglé systématiquement la conduite du travail entrepris. Chaque partie de recherches expérimentales appartenant à la même catégorie, a été traitée comme un sujet indépendant, et ce n'est que très rarement que mon attention a été détournée de mon sujet par des expériences sporadiques sur d'autres questions. J'ai pu ainsi donner à mes expériences une grande uniformité et *arriver à des résultats comparables*, ce qui est d'une importance capitale, lorsqu'il s'agit de prendre plusieurs données expérimentales pour base générale de recherches

---

(1) Thomsen, Julius (Kopenhagen). — *Thermochemische Untersuchungen*, 4 Bände, 8°, 1882-1886, Br. oder in Leinenbd., unbeschnitten. M. 51. — I. Band. Neutralisation und verwandte Phänomene, 8° [XII. — 450 S. mit 3 lith. Taf.] 1882. — M. 12. — II. Band. Metalloïde, 8° [XIV, 505 S. mit 1 lith. Taf.] 1882. — M. 12. — III. Band. Wässrige Lösung und Hydratbildung. Metalle, 8° [XVI, 576 S. mit 6 lith. Taf.] 1883. — M. 15. — IV. Band. Organische Verbindungen. Mit Hauptregister über alle vier Bände [XVI, 429 S. mit 1 lith. Taf.] 1886, M. 12.

théoriques. L'expérience a amplement démontré que des erreurs considérables peuvent surgir par suite de l'emploi de données expérimentales d'exactitude inégale (1). »

« Aussi me suis-je avant tout attaché, dans mon travail sur les composés organiques, à perfectionner les méthodes expérimentales de façon à réduire l'incertitude des résultats au minimum inévitable. Des centaines d'expériences ont été faites en vue de déterminer l'influence de certains perfectionnements qu'il s'agissait d'apporter soit aux méthodes, soit aux appareils. Les résultats théoriques qui découlent des données expérimentales offrent le moyen d'évaluer le degré de précision atteint. »

« Malgré leur grand nombre et leur diversité, les résultats expérimentaux de mes travaux ne sont que la base des recherches futures que de jeunes chimistes voudront entreprendre pour pousser plus loin le développement de ce domaine de la chimie. »

« Le présent ouvrage facilitera ces recherches à venir en ce sens qu'il établit les valeurs fondamentales nécessaires pour les travaux ultérieurs et peut servir de modèle à ceux-ci. Seulement, dans l'intérêt de la science, je voudrais donner à mes jeunes collègues, qui désireraient se livrer à l'étude de la thermochimie, le conseil de ne pas publier leurs travaux d'exercice, mais d'acquérir l'expérience, la sûreté de main et le sens de critique nécessaires avant de livrer à la publicité les résultats de leurs recherches. On arrive ainsi à des résultats plus dignes de confiance et on évite de contribuer à la confusion que les données contradictoires introduisent dans la science. Comme résultat, les périodiques scientifiques ne seront pas inondés de publications précoces. Certes, l'esprit qui règne dans le monde scientifique manifeste quelque peu une tendance opposée. Dans certains cercles, on est enclin à publier la moindre observation avant qu'elle ait été dûment confirmée ; on dépèce le travail et on le publie à doses minimes (2), mais par là on attire l'attention sur les détails isolés plutôt que sur le véritable progrès de la science (3). »

---

(1) Cette critique s'applique implicitement aux publications thermométriques de M. Marcelin Berthelot. Incapable de prendre une mesure calorimétrique, comme on sait, il en était réduit à avoir recours à des préparateurs auxquels il promettait des places. Obligé de passer des uns aux autres et toujours en vue de publications à petites doses, les expériences de ses aides, qui étaient forcément « des travaux d'exercice » n'avaient aucune uniformité et il ne pouvait arriver à des résultats comparables. C'est ainsi que Julius Thomsen pouvait écrire dès 1873 (1) « M. Berthelot a introduit dans la question une foule d'erreurs, ainsi que je l'ai souvent montré dans les « Berichte ». Les méthodes de travail depuis cette époque (par les autres) de M. M. Berthelot n'ayant pas changé on voit et par le mémoire que nous publions en tête et par cet extrait de la préface de 1905, que Julius Thomsen nous apprend que des erreurs considérables se trouvent dans les publications de M. M. Berthelot qui sont toutes bonnes à être mises au panier. (N. D. L. R.).

(2) Nous espérons qu'on nous rendra cette justice que nous n'avons jamais dit autre chose, lorsque nous écrivions encore (*Moniteur scient.*, mai **1905**, p. 396). « Quant à M. Marcelin Berthelot avec toutes ses petites notes qui se détachent périodiquement des Comptes rendus comme les fragments d'un *Tænia solium*, il sera aussi inconnu que s'il n'avait jamais existé ». M. Marcelin Berthelot ayant conscience que tôt ou tard on rendrait à leurs propriétaires leurs découvertes : Synthèse de l'alcool, à Hennell, polyatomicité de la glycérine, à Laurent, synthèse des corps gras, à Deffy, etc., s'était lancé dans la thermochimie à la suite de J. Thomsen, Favre et Silbermann, en faisant travailler ses aides dont il publiait les nombres sous son nom ; et voici que Julius Thomsen l'exécute de main de maître dans son dernier mémoire dont M. Marcelin Berthelot ne se relèvera pas, malgré ses publications « à doses minimes ». (N. D. L. R.).

(3) Ces appréciations que nous extrayons de la préface écrite en 1905 par le créateur de la *Thermochimie*, Julius Thomsen, le plus célèbre des savants danois, sont de la première à la dernière ligne des allusions non dissimulées à la manière de faire de M. Marcelin Berthelot. On remarquera l'insistance avec laquelle Julius Thomsen parle des mesures calorimétriques et des déterminations des valeurs fondamentales effectuées *par lui-même*. C'est une allusion directe à M. Marcelin Berthelot qui a eu recours à tout le monde pour faire effectuer, pendant qu'il courait dans les ministères, des mesures qu'il publiait sans vergogne sous son nom. Voit-on Regnault chargeant un aide de faire ses célèbres mesures qui lui ont valu avec juste raison une renommée qui durera autant qu'il y aura une physique expérimentale ? Ce qu'il y a de particulièrement grave dans le jugement de Julius Thomsen sur M. Marcelin Berthelot, c'est que l'ayant suivi depuis de longues années, il exprime sur son compte en 1905 une appréciation qui aggrave celle qu'il émettait déjà en 1873. M. Marcelin Berthelot pourra, après cela, avoir recours aux interviews des trottins échotiers de la Presse politique. Il pourra les reconduire avec forces poignées de mains, leur donnant des « chers amis » pour avoir en échange de « l'illustre savant » et autres balivernes à 20 centimes la ligne ; le jugement de Julius Thomsen sera ratifié par tout le monde savant qui, depuis longtemps fixé sur la valeur scientifique de M. Marcelin Berthelot, a maintenant appris à le connaître sous un autre jour par les articles de Naudin, qui seront continués. (N. D. L. R.).

---

(1) *Moniteur scient.*, février **1903**, p. 93.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 5 juin. — M. le Président annonce qu'en raison des fêtes de la Pentecôte, la séance du lundi 12 juin sera remise au mardi 13.

— Observations sur les méthodes employées en calorimétrie et spécialement sur la détermination de la chaleur de combustion des composés organiques. Note de M. Berthelot.

Cette note est un essai de critique des méthodes calorimétriques de Thomsen qui est revenu sur ce sujet dans un article publié dans la *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LI, 1905, p. 6.

Comme nous publions cet article de Thomsen en tête du numéro, le lecteur pourra juger ce que valent les allégations du plagiaire de Thomsen, de Favre et de Silbermann.

— Photographies en couleur du spectre négatives par transmission. Note de M. G. Lippmann.

— Préparation et propriétés du chlorure et du bromure de thorium. Note de MM. Moissan et Martinsen.

Le chlorure de thorium $ThCl^4$ et le bromure $ThBr^4$ se préparent avec facilité par l'action du chlore et du brome sur la fonte de thorium. Mais ces deux composés, fondus ou en vapeurs, attaquent le verre et la porcelaine avec facilité et rendent difficile de fixer leur densité de vapeur. Ils possèdent l'un et l'autre les propriétés générales de ce groupe.

— Sur un cas de transformation par des ixodes de la spirillose et de la piroplasmose bovines. Note de MM. A. Laveran et Vallée.

— L'évolution des mammifères tertiaires. Méthodes et principes. Note de M. Charles Depéret.

— Observations magnétiques à Tananarive. Note du R P. Colin.

— M. Emile Picard fait hommage à l'Académie du tome I des œuvres de *Charles Hermite* qu'il publie sous les auspices de l'Académie des sciences.

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie de son volume intitulé : *La Valeur de la science*, qui fait suite à l'ouvrage qui porte pour titre : *La Science et l'hypothèse*.

— M. Gaston Bonnier fait hommage à l'Académie du *fascicule IV du Cours de botanique* qu'il publie en collaboration avec M. Leclerc du Sablon.

— S. A. S. le prince de Monaco fait hommage à l'Académie d'une *Carte générale bathymétrique des océans* dressée par son ordre d'après le mémoire de M. le Prof. Thoulet sous la direction de M. Charles Sauerwein et par M. Tollemer et autres.

— Listes des candidats présentés par l'Académie : 1° pour la chaire de chaux, ciments, céramique et verrerie du Conservatoire national des arts et métiers ; 2° pour la chaire de matières colorantes, blanchiment, teinture, impression et apprêts.

Après le décès de Victor de Luynes en juin 1904, une question qui s'était posée quelque trente ans auparavant, revint sur l'eau. Allait-on continuer d'enseigner dans une même chaire la technologie de deux groupes d'industries aussi disparates que la teinture et les matières colorantes, la céramique et la verrerie. Si la ville de Paris n'avait pas créé une chaire de teinture, matières colorantes et apprêts, il est probable que l'on aurait pieusement suivi les errements du passé. Grâce à la subvention municipale on a donc pu dédoubler l'ancienne chaire et fonder une chaire de chaux et ciments, céramique et verrerie et une chaire de matières colorantes, blanchiment, teinture, impression et apprêts.

Il est d'usage que le Conservatoire des Arts et Métiers, par l'intermédiaire de son conseil d'administration et de son conseil de perfectionnement, dresse une première liste qu'il fait parvenir à M. le ministre du commerce. L'Académie des Sciences est ensuite consultée et dresse à son tour une autre liste. Cette formalité est du reste bien inutile car l'Académie se contente de ratifier le choix du Conservatoire. A quoi bon alors la consulter ?

Cette fois les choses se sont présentées d'une manière plus originale comme nous allons le faire voir.

Le Conservatoire avait présenté pour la première chaire par ordre de classement :

MM. Verneuil, Damour, Granger.

Pour la seconde :

MM. Rosenstiehl, Prud'homme, Lemoult.

Voici comment s'est passé le vote.

1re *Chaire*. — (Ciments, Céramique, Verrerie)

1er tour	54 votants
M. Verneuil	41 suffrages
M. Damour	11 »
2e tour	46 votants
M. Damour	39 suffrages
M. Rosenstiehl	4 »
M. Granger	2 »
M. Prud'homme	1 »
3e tour	40 votants
M. Granger	36 suffrages
M. Rosenstiehl	1 »
M. Damour	1 »
Bulletins blancs	2

2e *Chaire.* — (Matières colorantes, teinture et apprêts)

1er tour	45 votants
M. Rosensthiel	32 suffrages
M. Prud'homme	9 »
M. Lemoult	2 »
2e tour	36 votants
M. Prud'homme	25 suffrages
M. Lemoult	9 »
Bulletins blancs	2
3e tour	28 votants
M. Lemoult	22 suffrages
Bulletins blancs	6

L'Académie a donc ratifié le classement du Conservatoire des Arts et Métiers, ce qui était son droit, mais ce qui peut paraître extraordinaire c'est que. lors du 2e tour, cinq membres ignoraient de quoi il s'agissait, puisqu'ils ont voté pour MM. Rosensthiel et Prud'homme, qui n'étaient pas candidats à la première chaire.

L'indécision a duré encore au 3e tour, M. Rosensthiel obtient encore une voix et M. Damour (classé second par le vote précédent) garde encore une voix. Ce dernier avait là un partisan tenace.

Que les candidats futurs méditent un peu sur les garanties offertes par de semblables jugements. Il y a pour eux une indication précieuse de l'intérêt qu'ils excitent. Ne serait-il pas plus juste d'imiter le Bridoye de Rabelais *lequel sententioit les procès au sort des dez.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un ouvrage de M. Jean Escard intitulé : *Les fours électriques et leurs applications industrielles.*

— Principes de géométrie anallagmatique et de géométrie réglée intrinsèques. Note de M. A. Demoulin.

— Nouvelles expériences d'enlèvement de l'hélicoptère « M. Léger » au musée océanographique de Monaco. Note de M. Léger.

— Nouveau mode d'application du tube de Pitot-Darcy à la mesure de la vitesse des conduites d'eau sous pression. Note de M. H. Bellet.

— Propriétés magnétiques de l'élément simple de la pyrrhotine. Note de M. Pierre Weiss.

— Sur une propriété des alliages, étain-aluminium, bismuth-aluminium, magnésium-aluminium. Note de M. Pécheux.

Les alliages ZnAl, PbAl, qui ne fournissent pas de décomposition avec l'eau pure, décomposent la solution de sulfate de cuivre ; l'eau de la solution du sulfate de zinc ($d = 1,4$) n'est décomposée lentement que par les mêmes alliages, et dans le même ordre.

L'ordre et l'activité de ces décompositions correspondent bien à l'exothermie des solutions employées ; la plus exothermique (SO^4Zn) étant plus difficile à décomposer et la moins exothermique (SO^4Cu), la plus facile.

— Action de l'oxygène sur le cœsium-ammonium. Note de M. E. Rengade.

L'oxydation rapide du cœsium-ammonium, dissous dans l'ammoniac liquéfié, par l'oxygène pur et sec donne les oxydes Cs^2O^4 blanc rosé. Cs^2O^4 jaune et un oxyde intermédiaire Cs^2O^3 brun foncé tous trois en cristaux microscopiques. Si l'on ne donne accès à l'oxygène que peu à peu, de manière à retarder la décoloration du métal ammonium, celui-ci réagit sur le bioxyde formé en donnant de l'amidure et de l'hydrate de protoxyde.

— Phénols pyraniques. Note de MM. R. Fosse et A. Robin.

Le bromure de dinaphtopyrile se combine avec les monophénols sodés pour donner une nouvelle classe de phénols monopyriles, présentant la curieuse propriété d'être insolubles dans les alcalis aqueux, solubles dans les alcalis alcooliques. Cette anomalie de la fonction phénol est due à la présence de l'oxygène pyranique dont la basicité sature l'acidité de l'hydroxyle. Il se forme une sorte de sel de l'oxygène que l'on peut représenter par l'une des deux formules suivantes.

$$\begin{array}{c} CH\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle O \\ | \qquad\qquad \| \\ R \text{———} O - H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH\langle {C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6} \rangle O \diagdown H \\ | \qquad\qquad | \\ R \text{———} O \end{array}$$

Dans la présente note, les auteurs indiquent les résultats de la copulation pyrylique de la résorcine, du pyrogallol et du dicéthylmétamidophénol.

— Sur un nouveau réactif de l'aconitine. Note de M. Eugénio Piñerua Alvarez.

On soumet des quantités variables (0,0005 gr. à 0,002) d'aconitine, dans un creuset de porcelaine, à l'action de 5 à 10 gouttes de brome pur en chauffant légèrement le mélange dans un bain-marie pour favoriser la réaction. On ajoute immédiatement de 1 à 2 centimètres cubes d'acide nitrique fumant et on évapore, jusqu'à siccité, dans le même bain-marie en ajoutant un peu plus de brome quand l'acide se décolore, laissant un produit d'oxydation de couleur jaune. On ajoute ensuite de 0,5 à 1 centimètre cube de solution alcoolique saturée de potasse (en employant pour la préparer, de l'alcool éthylique pur, $D = 0,796$) et on évapore à siccité. On obtient ainsi une masse de couleur rouge ou brune plus ou moins intense, suivant la quantité d'aconitine, et on laisse refroidir le creuset, puis on verse dans son intérieur 5 à 6 gouttes d'une dissolution aqueuse à 1/10 de sulfate de cuivre ; on voit bientôt, après avoir baigné la surface interne du creuset avec la solution cuprique, celle-ci prendra une couleur *d'un vert très intense.*

— Sur la dilatation et la densité de quelques gaz à haute température : application à la détermination de leurs poids moléculaires. Note de MM. Adrien Jacquerod et F. Louis Perrot.

L'expérience démontre que, pour l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, les poids moléculaires, obtenus par la méthode indiquée, concordent à moins de 1/3000 avec les résultats de l'analyse. Pour l'azote, la valeur correspond au poids atomique Az = 14,008, identique à la moyenne de toutes les déterminations physico-chimiques de cette constante. La valeur trouvée pour CO^2 montre que la dissociation de ce gaz au point de fusion de l'or, doit être inférieure à 1/5000.

— Pression osmotique des solutions colloïdales. Note de M. J. Duclaux.

Il semble, d'après cette note, que l'on pourra étendre aux solutions colloïdales toutes les lois qui s'appliquent aux solutions ordinaires. A un point de vue purement qualitatif, l'existence d'une pression osmotique tendant à produire une expansion du système micellaire explique la stabilité indéfinie des solutions colloïdales. Il est certain, d'autre part, que les membranes semi-perméables formées de colloïdes, en particulier la membrane cellulaire des organismes vivants, n'ont pas à l'égard des échanges osmotiques l'inertie qu'on leur attribue en général.

— Analogie entre l'amidon coagulé par l'amylocoagulase et l'amidon de pois. Note de MM. A. Fernbach et J. Wolff.

— Sur la méthémoglobine et sa combinaison fluorée. Note de MM. J. Ville et E. Derrien.

— Les cérébrines et l'acide cérébrique préexistent dans le tissu nerveux à l'exclusion du protagon. Note de M. N.-A. Barbieri.

Par l'emploi exclusif de dissolvants neutres variés : l'éther, le sulfure de carbone et l'alcool, on a pu retirer du cerveau l'acide cérébrique et les corps cérébriques préexistant, sans trace de protagon, accompagnés seulement de cholestérine, d'acide oléophosphorique, d'albumine et de sels.

— Sur les effets de la décortication annulaire. Note de M. Leclerc du Sablon.

— Sur les résultats obtenus par l'observation des terres arables en plaques minces. Note de MM. A. Delage et H. Lagatu.

— Recherches sur l'ethnogénie des Dravidiens : les Kader des monts d'Anémalé et les tribus voisines. Note de M. Louis Lapicque.

— Sur l'évolution des formes sexuelles chez les Néréidiens d'eau douce. Note de M. Ch. Gravier.

— Du contraste simultané des couleurs. Note de M. A. Polack.

— Sur les chaleurs de combustion et la composition chimique des tissus nerveux et musculaire chez le cobaye en fonction de l'âge. Note de M. J. Tribot.

— Sur une nouvelle méthode de protection contre les rayons de Röntgen. Note de M. J. Bergonié.

— Sur la dénomination de l'agent présumé de la syphilis. Note de M. Paul Vuillemin.

Malgré l'insuffisance des données morphologiques, il est vraisemblable que l'agent de la syphilis a d'étroites affinités avec l'agent de la dourine, qu'il offre un hétéromorphisme et une évolution complexe qui, en le rapprochant des Flagellates ou mieux des Sporozoaires, l'éloignent des Spirilles, des Bactéries, en général, et surtout des Algues, Voilà pourquoi le nom de *Spirochœte* ne lui convient pas. L'auteur le désigne sous le nom de *Spironema pallidum* au lieu de *Spirochœte pallida*.

— Le grisou aux sondages de Lorraine. Note de M. Francis Laur.

— Ascensions de ballons-sondes exécutés au-dessus de la mer par S. A. S. le prince de Monaco au mois d'août 1905. Note de M. Hergesell.

— M. Paulin adresse une dépêche relative à une secousse sismique ressentie à Grenoble.

— M. W. Grosseteste signale un tremblement de terre ressenti à Grasse.

Séance du 13 juin. — Action du fluor sur les composés oxygénés de l'azote. Note de MM. Henri Moissan et Paul Lebeau.

Le fluor ne semble ne réagir sur aucun composé oxygénés de l'azote en présence de l'étincelle électrique, il ne semble pas non plus se produire de composés azoto-fluorés quand on fait réagir le fluor sur l'oxyde azoteux. Cependant, dans le cas où l'on fait agir du fluor en excès sur l'oxyde azotique, il se forme un produit solide blanc à la température d'ébullition de l'oxygène.

-- Les ombres mouvantes de l'éclipse totale de soleil du 12 mai 1706. Note de M. Rayet.

— M. Bigourdan fait hommage à l'Académie d'une brochure sur les *Eclipses de soleil*.

— M. Bertin fait hommage à l'Académie d'une note *Sur la position du centre de résistance latérale*.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants de M. G. Eiffel.

1° *Dix années d'observations météorologiques à Sèvres (Seine-et-Oise) de 1892 à 1901 ;*

2° *Etudes pratiques de météorologie et observations comparées des stations de Beaulieu, Sèvres et Vacquey, pour l'année 1903*,

3° *Les observations courantes en météorologie*. Conférence faite à la Société astronomique de France.

Un ouvrage de M. Joachim Barrande, *Système silurien du centre de la Bohéme*, 1re partie. *Recherches paléontologiques*, vol. IV. *Gasteropodes*, par le Dr Jaroslav Perner, t. Ier.

— Sur une solution du problème de Monge relatif à l'équation $f(dx_1, dx_2 .., dx^n) = 0$ à coefficients variables. Note de M. M. Bottasso.

— De la mesure de la capacité le long des câbles sous-marins. Note de M. Devaux-Charbonnel.

— Pouvoir thermoélectrique et effet de Thomson. Note de M. Ponsot.

— Sur le poids atomique de l'azote. Note de M. Hinrichs.

Le poids atomique de l'azote est 14 pour celui de l'oxygène égal à 16, tel est le nombre que l'auteur a trouvé.

— La pyrrhotine, ferromagnétique dans le plan magnétique et paramagnétique perpendiculairement à ce plan. Note de M. Pierre Weiss.

— Sur un mode de formation d'acétol et d'acide pyruvique par oxydation directe de l'acétone. Note de M. Pastureau.

L'eau oxygénée oxyde l'acétone en donnant les superoxydes $(C^3H^6O^2)^3$ et $(C^3H^6O^2)^2$ (Wölfenstein, Bœyer et Villiger), il se forme en même temps de l'acétol et de l'acide pyruvique.

— Action du sodium sur les éthers des acides monobasiques à fonction simple de la série grasse. Note de MM. Bouveault et Locquin.

L'action du sodium sur les éthers de la série grasse monobasique et à fonction simple est tout à fait générale et permettra d'obtenir sans peine les glycols α-bisecondaires et les α-dicétones symétriques.

— Sur quelques oxydes d'éthylène aromatiques monosubstitués. Note de MM. Fourneau et Tiffeneau.

Les oxydes d'éthylène 1.2-monosubstitués ne peuvent être obtenus aisément qu'à partir des dérivés éthyléniques correspondants. On les prépare en les soumettant à l'action de l'iode en présence de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure en proportions calculées d'après l'équation :

$$2(CHR : CH^2) + HgO + 4I + H^2O = HgI^2 + 2(R - CHOH - CH^2I)$$

Ainsi ont été obtenus l'oxyde de styrolène, d'allylbenzène, d'estragol et de phénylpropyline.

— Action des éthers chloracétiques sur les dérivés halogénés magnésiens de l'aniline. Note de M. Bodroux.

L'action du chloracétate d'éthyle, sur l'iodure de magnésium-phénylamine s'effectue dans deux sens différents : une partie du réactif agit à la fois par sa fonction éther-sel ou par son atome de chlore en fournissant le complexe qui, ultérieurement, donnera l'iodacétanilide ; l'autre partie agit seulement par son halogène, donne de l'iodacétate d'éthyle qui persiste en nature dans le mélange et plus tard souille le produit solide de l'opération. Le résultat est tout différent quand on emploie le chloracétate d'éthyle et le bromure de magnésium-phénylamine, dans ce cas il se forme uniquement de la chloracétanilide.

— Sur quelques composés de l'acide azélaïque. Note de M. A. Bouchonnet.

L'azélate de phényle a été obtenu par l'action du chlorure d'azélayle sur le phénol. C'est un corps cristallisé en aiguilles blanches fusibles à 48–49° au bloc Maquenne. L'acide thioazélaïque obtenu par l'action du sulfure de sodium sur l'azélate de phényle. Ce composé fond à 72-74°.

— Sur la spartéine. Action de l'iodure de méthyle. Note de. MM. Ch. Moureu et Amand Valeur.

L'iodure de méthyle en agissant sur la spartéine, produit toujours, outre l'iodométhylate déjà connu, un isomère qui indiffère par sa grande solubilité dans l'eau et son pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé.

— Sur la pyrolyse de la gomme-laque. Note de MM. A. Etard et E. Vallée.

Les expériences qui font l'objet de cette note tendent à jeter quelque jour sur la constitution des résines, encore trop négligée. De même, qu'il existe un acétate de bornyle et d'autres éthers terpéniques analogues ; de même, de nombreuses résines semblent être des éthers d'acides élevés et de polyterpènes.

La gomme-laque deviendrait ainsi comparable aux mélanges artificiels siccatifs employés comme agents de protection.

Elle nous apparaît expérimentalement comme l'oléate peu soluble d'une série continue de polyterpènes. A l'état isolé, ces produits siccatifs sont répandus dans un grand nombre d'espèces végétales. Combinés, ils sont à la base des vernis industriels.

— Sur l'affinité des matières colorantes artificielles pour le tissu conjonctif. Note de MM. Curtis et P. Lemoult.

— Sur les réserves hydrocarbonées des arbres à feuilles persistantes. Note de M. Leclerc du Sablon.

— Un nouveau bananier de Madagascar. Note de M. Pascal Claverie.

— Sur l'*oïdium lactis* et la maturation de la crême et des fromages. Note de M. P. Mazé.

— Les anciennes lignes du rivage des Sahel d'Alger. Note de M. le général de Lamothe.

— Sur gladkaïte, nouvelle roche filonienne dans la densité. Note de MM. L. Duparc et F. Pearce.

— Sur le débit probable des sources du bassin de la Seine pendant le second semestre 1905. Note de MM. F. Launay et E. Maillet.

— MM. Bell Dawson adresse une note : *Sur les niveaux de marée et plans de référence dans le Canada Oriental.*

— M. Victor Fattelay adresse une note : *Sur un essai de démonstration du phénomène de la trempe des aciers.*

— M. J. Godin adresse un mémoire : Sur l'emploi alimentaire des nucléines pour les armées.

Séance du 19 juin. — Sur la préparation du fluorure d'azotyle. Note de MM. Henri Moissan et Paul Lebeau.

Le fluor réagit sur l'oxyde azotique en donnant au nouveau corps le fluorure d'azotyle AzOF qui est gazeux. Ce corps a une densité de 2,24, il fond à — 139° et bout à — 63°,5. Il jouit d'une grande activité chimique. Il ne se combine à froid ni avec l'hydrogène, le soufre et le carbone ; il réagit sur le bore, le silicium, le phosphore, l'arsenic et l'iode. Il décompose l'eau à froid avec formation de HF.

— Sur des thuyones alcoylées et des combinaisons de la thuyone avec les aldéhydes aromatiques. Note de M. A. Haller.

Les alcoylthuyones s'obtiennent par l'action des dérivés halogénés alcoylés, soit le dérivé iodé sur la thuyone en solution dans l'éther anhydre en présence de l'amidure de sodium. Les composés obtenus sont, en général, des liquides mobiles donnant facilement des semi-carbazones.

Chauffée avec les aldéhydes aromatiques en présence de l'éthylate de sodium la thuyone donne des dérivés fixés sur le noyau par une double liaison éthylènique. Le pouvoir rotatoire de la molécule cyclique de la thuyone est exalté par la fixation au moyen d'une double liaison sur le noyau actif de radicaux aldéhydiques aromatiques. Il ne s'est pas produit d'isothuyone dans l'action de la thuyone sur les aldéhydes aromatiques, comme on aurait pu le penser ; car un essai fait avec de l'isothuyone et du pipéronal a démontré que la pipéronylidèneisothuyone est isomère avec la pipéronylidènethuyone, qu'elle est inactive, tandis que cette dernière agit sur la lumière polarisée.

— M. Berthelot fait hommage à l'Académie d'un ouvrage qu'il vient de publier sous le titre de *Science et libre-pensée.*

— M. Bertin fait hommage à l'Académie d'une note intitulée : *De l'expérience de traction transversale appliquée à l'étude de la résistance de l'eau à la marche des flotteurs.*

— Observations de la comète Giacobini (1905 a) faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux. Note de M. Ernest Esclangon.

— De l'influence de la concentration sur les propriétés magnétiques des solutions de cobalt. Note de M. Paul Vaillant.

Soit A le coefficient d'aimantation d'une solution qui contient par litre N équivalents d'eau et n de sel. On peut écrire en désignant par K' et K des coefficients caractéristiques de l'eau et du sel

$$A = K'N + Kn$$

D'autre part, si les molécules dissociée et non dissociée, ont au point de vue magnétique des propriétés différentes, on doit avoir :

$$K = Cd + C'(1 - d)$$

C et C' étant des coefficients caractéristiques des molécules dissociée et non dissociée et δ le degré de dissociation de la dissociation.

L'expérience démontre que K varie peu avec la concentration et la nature du radical acide. Pour chacun des sels étudiés, contrairement à ce que M. Meslin a observé pour les sels de cuivre, K diminue lorsque la concentration augmente.

La variation de K semble bien due à l'ionisation, au moins en ce qui concerne le nitrate de cobalt; pour le chlorure et le sulfate, les valeurs de C et de C' sont assez discordantes. La cause en est peut-être dans l'existence simultanée dans la solution de plusieurs hydrates, en proportion variable avec la concentration, et de propriétés magnétiques différentes.

— Sur un sulfate ferrique basique. Note de M. A. Recoura.

On fait une solution concentrée de sulfate cuivrique anhydre pur avec son poids d'eau ; au bout de 24 heures environ le sulfate est complètement dissous et l'on obtient une solution brun foncé. Cette solution, quoique très concentrée, est hydrolysée et renferme de l'acide libre Dans le but de séparer l'acide libre, on verse sur la liqueur 4 ou 5 fois son volume d'acétone, on agite quelques instants et l'on abandonne le tout dans un flaçon bouché. Au bout de 24 heures, la couche aqueuse inférieure donne naissance à une masse spongieuse que l'on essore, la couche acétonique ne contient pas de sulfate de fer, mais seulement de l'acide sulfurique. La composition du sel déterminée après dessiccation progressive jusqu'à 120° est représentée par la formule $6(Fe^2O^3\,3SO^4H^2)Fe^2O^3$. Dans ce sel, l'acide existe à l'état de SO^4H^2 tout formé. Conservé pendant 6 mois dans un exsiccateur son poids est devenu constant, et sa composition est celle d'un hydrate de formule $6(Fe^2(HO)^6\,3SO^4H^2)\,Fe^2(OH)^6$. Aussi la composition de ce sel, qui est un sulfate basique, apporte une confirmation aux idées émises par M. Wyrouboff sur la constitution des sels des sesquioxydes. Pour ce savant, dans un sel *normal*, l'hydrate $R^2(HO)^6$ et l'acide existent intégralement ; l'intégrité de deux molécules est respectée et les deux parties constituantes conservent toutes leurs réactions, mais si l'intégrité est atteinte, si les hydroxyles deviennent matières à échanges, et si la combinaison se forme avec élimination d'une ou de plusieurs molécules d'eau, on a non plus des sels, mais des composés dans lesquels les caractères propres de l'oxyde et de l'acide sont partiellement ou totalement dissimulés.

— Propriétés chimiques du chlorure anhydre de néodyme. Note de M. Camille Matignon.

L'hydrogène sec est sans action sur le chlorure de néodyme chauffé depuis sa température de fusion jusqu'à 1000°. L'oxygène de l'air sec transforme le chlorure fondu en oxychlorure. L'eau conduit au même résultat. Le chlore liquide est sans action. Le gaz iodhydrique et le gaz bromhydrique le décomposent avec formation d'iodure et de bromure. L'auteur signale encore l'action du gaz ammoniac de l'hydrogène phosphoré, du phosphure d'aluminium et de l'acétylène.

— Sur une méthode de détermination des chaleurs spécifiques des solutions; chaleur moléculaire des bons et mauvais électrolytes. Note de MM. P. Th Müller et C Fuchs.

La chaleur moléculaire d'une solution est $(M + 18\,n)C$, où M désigne le poids moléculaire du corps dissous, n le nombre de molécules d'eau qui dissolvent M. Si l'on admet d'abord que l'eau dissolvante conserve la chaleur spécifique 1, on voit que la chaleur moléculaire du corps dissous est égale à $(M + 18\,n)C - 18\,n$. Cette chaleur varie avec la dilution et diminue à mesure qu'on étend la solution ; elle peut devenir négative, ainsi qu'il résulte des travaux de Marignac et de Thomson. Par contre, cette diminution continue de la chaleur moléculaire ne s'observe que chez les bons électrolytes, la variation est nulle ou très peu accentuée chez les électrolytes médiocres. Cette variation semble due à la formation d'hydrates, et l'on conclut que les électrolytes médiocres s'hydratent beaucoup moins que les bons électrolytes et que l'hydratation est corrélative de l'existence d'ions. Ce sont principalement ces derniers qui s'hydratent et la quantité d'eau combinée croît constamment avec la dilution dans les limites des expériences, c'est-à-dire jusqu'à la concentration quart-normale.

— Recherches sur les formiates de mercure. Note de M. Raoul Varet.

On a pour la formation (à partir des éléments pris dans leur état actuel) des formiates de mercure, les valeurs suivantes :

$$Hg^2 \text{ liq.} + C^2 \text{ diamant} + H^2 \text{ gaz} + 2\,O^2 \text{ gaz} = Hg^2\,(CHO)^2 \text{ sol dégage} + 176{,}1 \text{ cal.}$$
$$Hg \text{ liq.} + C^2 \text{ diamant} + H^2 \text{ gaz} + 2\,O^2 \text{ gaz} + H^2O = Hg\,(CHO^2)^2 \text{ diss.} + 161{,}5 \text{ cal.}$$

On a également

$$Hg\,(CHO^2)^2 \text{ diss.} + 6\,H^2O^2 \text{ diss. dégage} + 1,\,8 \text{ cal.}$$

— Sur quelques nouvelles substances azotées dinaphtopyraniques. Note de M. A. Robyn.

Le bromure de dinaphtopyryle en réagissant sur certaines amines aromatiques fournit des dérivés dialcoylés de ces amines par suite du remplacement d'un atome d'hydrogène du noyau de l'amine par le radical dinaphtopyryle. On a obtenu ainsi des dérivés de l'aniline des ortho, méta et paratoluidines

et de l'α-naphtylamine. M. Fosse avait déjà préparé des composés analogues au moyen des diméthyl et diéthylaniline.

— Sur la spartéine, stéréoisomerie des deux iodométhylates. Note de MM. Charles Moureu et Amand Valeur.

Les deux iodhydrates des deux iodométhylates isomériques de spartéine se décomposent quantitativement sous l'influence de la chaleur en iodure de méthyle et iodhydrate de spartéine, lequel est le même dans les deux cas. 2° L'action de l'iodure de méthyle sur l'iodhydrate de spartéine donne naissance aux deux iodométhylates (unis à l'acide iodhydrique). 3° Dans les deux iodométhylates isomériques, l'iodure de méthyle est fixé sur le même azote. L'isomérie des deux corps est donc une isomérie.

— Influence des électrolytes sur la précipitation mutuelle des colloïdes de signe électrique opposé. Note de M. Larguier des Bancels.

— Sur une nouvelle forme de tartrate de thallium et sur les mélanges isomorphes des tartrates de thallium et de potassium. Note de M. Jean Herbette.

— Action de l'air liquide sur la vie de la graine. Note de M. Paul Becquerel.

La résistances des graines aux basses températures dépend uniquement de la quantité d'eau et de gaz que renferment leurs tissus.

— Un ennemi du café au Tonkin : le Xylotrechus du bambou sec. Note de M. Louis Boutan.

— Recherches sur l'ethnogénie des Dravidiens. Relations anthropologiques entre les tribus des montagnes et les castes de la plaine. Note de M. Louis Lapicque.

— Sur la présence de schistes à Graphtolithes dans le Haut-Atlas marocain. Note de M. Louis Gentil.

— Sur la formation de la grotte de Rochefort (Belgique) et sur la théorie des effondrements. Note de M. E. A. Martel.

— Sur l'évolution des mammifères fossiles. Note de M. Marcelin Boule.

— La météorologie des éclipses totales de soleil. Note de MM. W. de Fonvielle et Paul Borde.

— M. Marcel P. S. Guédras adresse une théorie relative à la formation des gîtes pétrolifères.

Séance du 26 juin. — M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° *Les oiseaux observés en Belgique*, 1re partie : « les Gymnopaides », par M. Marcel de Contréras.

2° *Le goudronnagè des routes par le feu, supprimant l'usure, les poussières et la boue*, par A. Francou.

— Sur une détermination de la constante d'aberration au moyen des observations de trois étoiles très voisines du pôle. Note de MM. H. Renan et W. Ebert.

— Sur la recherche des surfaces isothermiques. Note de M. L. Raffy.

— Le mouvement de la terre et la vitesse de la lumière. Note de MM. Brillouin.

— Appareil télémécanique sans fil de ligne. Note de M. Edouard Branly.

— Sur le pouvoir inducteur spécifique des métaux. Note de M. André Broca.

— Sur les phénomènes de l'arc chantant. Note de M. A. Blondel.

— Appareil et méthode de mesure des coefficients d'aimantation. Note de M. Georges Meslin.

— Hydrolyse des solutions très concentrées de sulfate ferrique. Note de M. A. Recoura.

— Dans cette note l'auteur étudie quelles sont les conditions qui peuvent influer sur l'hydrolyse des solutions très concentrées de sulfate ferrique qui a fait l'objet d'une précédente communication. L'addition de quelques parcelles de sulfate basique $6(Fe^2O^3\ 3SO^3)\ Fe^2O^3$ Aq. provoque immédiatement le dédoublement du sulfate ferrique en acide sulfurique et sulfate basique. La concentration de la dissolution joue aussi un rôle important. Avec des dissolutions contenant plus de sulfate ferrique que d'eau le dédoublement est plus rapide et le dépôt de sulfate basique plus abondant que dans celles renfermant poids égaux d'eau et de sel. La température intervient, ainsi c'est à 20° environ que le dépôt de sulfate basique se produit le plus rapidement.

— Combinaisons du chlorure d'aluminium avec l'oxychlorure de carbone. Note de M. E. Baud.

Le chlorure d'aluminium forme avec l'oxychlorure de carbone trois combinaisons : $Al^2Cl^65COCl^2$; $Al^2Cl^63COCl^2$; $2Al^2Cl^6COCl^2$.

— Constitution et propriétés des aciers à l'étain, des aciers au titane et des aciers au cobalt. Note de M. Léon Guillet.

L'étain, le titane, le cobalt entrent en solution dans le fer et le carbone de ces aciers est, du moins dans la limite des expériences qui ont été faites, à l'état de carbure de fer. Les propriétés mécaniques de ces aciers n'en font prévoir aucune utilisation industrielle.

— Sur l'hydrogénation des aldoximes. Note de M. A. Mailhe.

Les aldoximes peuvent facilement être hydrogénées par la méthode de MM. Sabatier et Senderens en ayant soin de régler convenablement l'arrivée de l'oxime et de l'hydrogène toujours employée en excès.

— Sur la bromuration de la paraldéhyde. Note de M. P. Freundler.

La bromuration de la paraldéhyde à basse température fournit de l'aldéhyde bromacétique, celle-ci se crotonise au-dessus de 0° en présence d'acide bromhydrique, mais cette crotonisation est limitée. En présence d'un excès de brome, l'aldéhyde dibromocrotonique se transforme en aldéhyde tétrabromobutyrique, corps inerte et très stable, mais dont la chaîne se disloque aussitôt qu'on lui enlève de l'acide bromhydrique. Le complexe $CH^2Br\text{-}CBr = CBr.CHO$ serait donc instable.

— Sur quelques nouvelles β-cétoaldéhydes. Note de MM. F. Couturier et G. Vignon.

Cette note a pour but la préparation de nouvelles cétones β-arborescentes dans lesquels ce n'est plus l'atome d'hydrogène compris entre le groupement cétonique et le groupement alcoolique terminal, mais un des hydrogènes du groupe terminal hydrocarboné qui est remplacé par un radical hydrocarboné quelconque. Les nouveaux dérivés ainsi obtenus sont stables, à condition que le nouveau radical

introduit soit arborescent. On remarque toutefois que la stabilité est d'autant plus grande que la substitution dans le radical hydrocarboné aboutissant à une forme arborescente se fait sur un carbone plus rapproché des groupement cétonique. C'est du moins ce qui se passe avec les diéthylbromoéthylacétylaldéhyde, l'isovalérylaldéhyde, enfin l'isobutylacétylaldéhyde, ces deux dernières et surtout la dernière sont beaucoup moins stables que les deux premières.

— Iodomercurates et chloroiodomercurate de monométhylamine. Note de M. Maurice François.

— Sur quelques dérivés de la butyroïne et de la capronoïne. Note de MM. L. Bouveault et René Locquin.

La butyroïne et la capronoïne dérivées du butyrate et caproate d'éthyle fournissent : la butyroïne, une oxime bouillant à 143° sous 10 millimètres de pression et toutes les deux, des semicarbazones fusibles à 144-145 (corr. 147°) et 92° sur bain de mercure. L'oxydation ménagée de la butyroïne et de la capronoïne ne donne que les acides correspondants. Par deshydrogénation au moyen de la méthode de MM. Sabatier et Sanderins, elles fournissent le dibutyryle et le décaproyle. Ces deux α-dicétones hydrogénées par l'alcool et le sodium, se transforment en deux glycols bisecondaires. L'octanediol 4.5-α. bouillant à 115-120° sous 10 millimètres et son isomère β fusible à 123-124° (corr. 125) proviennent du dibutyryle et le dodécanedial 6.7.α fusible à 54° et son isomère β fondant à 135-136° (corr.) sont fournis par le décaproyle. Deshydratés par l'acide sulfurique à 180°, les octanediols 4.5 α et β donnent l'octanone 4 et les dodécanediols 6.7 α et β la dodécanone 6.

Dans l'hydrogénation des cétones α il se forme encore par suite d'une réduction plus avancée des alcools secondaires, qui sont l'octanol 4, bouillant à 71° sous 10 millimètres, qui fournit l'octanone 4 bouillant à 165-168° sous 760 millimètres, par oxydation au moyen du mélange chromique. Cette cétone est identique à celle préparée au moyen de l'octanediol 4.5.α ; le dodécanol fusible à 30° et qui fournit par oxydation la cétone correspondante qui bout à 112° sous 9 millimètres.

— Sur une phytostérine alcool bivalent. Note de M. F. Klobb.

L'arnistérine, phytosténise retirée de l'arnica, fournit avec l'anhydride acétique, un dérivé diacétylé, un dibenzoate avec le chlorure de benzoyle et un phényluréthane avec l'isocyanate de phényle. D'après les déterminations cryoscopiques de ces différents dérivés, l'arnistérine répond donc à la formule $C^{28}H^{44}(HO)^2$. En raison de ses deux fonctions alcool, l'auteur propose de la nommer *arnidiol*.

— Procédé pour déterminer la pureté du beurre de coco. Note de M. Milliau.

La température de l'huile et des réactifs doit être de 10 à 12°C. L'huile doit être limpide et exempte d'eau. On peut la filtrer au besoin. On prend de l'acide sulfurique à 40° ne contenant pas de vapeurs nitreuses et pris dans un flacon fraîchement débouché. On fait le jour même des solutions saturées de phloroglucine et de résorcine pures, de préparation récente et tenues à l'abri de la chaleur et de la vapeur du laboratoire. Ces solutions seront faites avec de l'éther et de la benzène parfaitement purs.

On verse 4 centimètres cubes de coco dans une éprouvette de 15 centimètres cubes avec 2 centimètres cubes de solution éthérée de phloroglucine, on mélange en imprimant avec la main un mouvement circulaire, on ajoute 2 centimètres cubes de solution benzénique de résorcine et l'on mélange encore. On plonge alors l'éprouvette pendant quelques instants dans l'eau maintenue à 10° environ par des fragments de glace. On la retire après l'avoir essuyée, on ajoute 4 centimètres cubes d'acide azotique à 40°. On transvase le tout dans un tube à essai de 15 millimètres environ de diamètre et l'on agite vivement pendant 5 secondes en obturant avec une feuille de caoutchouc lavée avec le même acide. Si la réaction ne se produit pas, on donne encore par saccades, quelques secousses espacées, tout en observant l'huile.

L'huile de coprah parfaitement pure reste sensiblement pure. Mais l'addition d'une huile de graines quelconque, arachide, sésame, coton, œillette, colza, ricin etc. et celle du suif, des oléonaphtes, des huiles de résine, dans la proportion de 5 °/₀ et même au-dessous font naître une teinte franchement rouge groseille caractéristique qu'on observe aussitôt.

— Toxicologie du mercure-phényle. Note de MM. E. Louïse et F. Moutier.

Le mercure phényle en solution à 50 milligrammes par centimètre cube dans l'huile de vaseline, l'huile d'olive ou l'acétate d'éthyle est peu toxique, comparativement aux autres composés organométalliques du mercure ; le mercure conserve ses propriétés thérapeutiques.

— Sur la combustion du soufre dans la bombe calorimétrique. Note de M. H. Giran.

L'oxyhémoglobine du cobaye. Action des fluorures. Note de MM. Piettre et Vila.

— Sur les variations simultanées des acides organiques chez quelques plantes grasses. Note de M. G. André.

— Sur la production d'un cidre doux. Note de M. Warcollier.

— Le genre *alabes* de Cuvier. Note de M. Léon Vaillant.

— Signification physiologique des cellules à urates chez les Mellifères solitaires Note de M. L. Lemichon.

— Action hématolytique et toxicité générale du sérum d'Anguille pour la marmotte. Note de MM. Camus et Gley.

— Sur la présence du venin dans les œufs de vipère. Note de M. C. Phisalin

— Sur le problème dit du *travail statique*, démarrage, considérations générales. Note de M. E. Solvay.

— Traitement du cancer cutané par le radium. Note de MM. Rhens et Paul Salmon.

— Sur l'existence d'un remarquable gisement pliocène à Tétouan (Maroc). Note de MM. Louis Gentil et A. Boistel.

— Existence d'une faune saumâtre dans les sables d'argile plastique d'Issy (Seine).

— Sur l'origine des éolithes. Note de M. Marcellin Boulin.

— Figuration du lion et de l'Ours des cavernes et du rhinocéros *tichorhinus* sur les parois des grottes par l'homme de l'époque du Renne. Note de MM. Capitan, Breuil et Peyrony.

Liste des candidats présentés par la section de physique à la place laissée vacante par le décès de M. Potier : 1° M. Pierre Curie ; 2° MM. Bouty, Gernez, Pellat.

// LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE
JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER
COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES
QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE
QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe — IIe PARTIE

Livraison 765 SEPTEMBRE **Année 1905**

ETUDES SUR L'INDUSTRIE DU MERCERISAGE

Par **M. Francis J.-G. Beltzer.**

Dans notre précédent article, paru dans le *Moniteur scientifique* du 1er octobre 1904, nous avons vu, à l'établissement du prix de revient des 100 kilogrammes de fils ou tissus mercerisés, que le gros facteur de dépense était « la lessive caustique » ou, en général, le liquide mercerisant.

Les dépenses de main-d'œuvre, ainsi que celles provenant de l'entretien du matériel, ont été, dans ces derniers temps, réduites presque au minimum, par l'emploi des machines automatiques perfectionnées, qui permettent la rapidité d'exécution en même temps qu'elles produisent les qualités de brillant et de souplesse maxima.

Nous avons décrit, à ce sujet, les divers systèmes généraux de machines à merceriser adoptés actuellement, en nous arrêtant spécialement sur le système rationnel permettant d'opérer la distention, l'extension ou la surtension des fils, sans qu'il se produise de ruptures.

C'est ce travail mécanique, bien exécuté, qui donne, au point de vue pratique, les meilleurs résultats.

Nous avons vu également que le degré Baumé des lessives caustiques employées doit varier, suivant la température à laquelle on opère, depuis au moins 25° Bé à 18° C. jusqu'à 36° Bé à 25° C. et plus.

Dans l'étude qui va suivre, nous nous occuperons surtout d'améliorer le prix de revient, en nous attaquant au gros facteur de dépense, « la lessive caustique », et en cherchant à la récupérer (en grande partie du moins) par la concentration économique des eaux de lavages.

Suivant les conditions dans lesquelles ces lavages sont exécutés, on peut recueillir des petites lessives marquant 8° Bé ou des lessives encore plus faibles marquant 4° Bé et moins.

Nous étudierons successivement la question économique de concentration dans les deux cas, de façon à ramener ces lessives à 28° Bé ou 36° Bé, pour pouvoir les réemployer à nouveau.

Il va sans dire que les eaux de lavages, plus faibles que 4° Bé, peuvent toujours être recueillies et utilisées pour le débouillage des cotons écrus.

En résumé, il faut ajouter à la liste des appareils déjà cités dans notre article : « Installation complète d'un atelier de mercerisage » :

1° Un réservoir aux petites lessives à 8° Bé ou 4° Bé, destinées à être concentrées.

2° Un réservoir aux eaux plus faibles destinées à servir au débouillage ou lessivage des cotons écrus.

3° Enfin et comme complément intéressant particulièrement : *l'appareil pour la concentration des petites lessives.*

Appareils pour la concentration économique des eaux de lavages du mercerisage, titrant 4° Bé ou 8° Bé, et récupération des lessives caustiques à 28° Bé ou 36° Bé, pouvant servir à nouveau dans les opérations.

Il existe une foule d'appareils à évaporer, ou concentreurs, plus ou moins perfectionnés. Notre intention n'est pas de les passer tous en revue.

Le but que nous cherchons est surtout de concentrer économiquement les lessives faibles de lavages et de les amener à un degré tel qu'elles puissent servir à nouveau pour le mercerisage.

Il faut non seulement que le coût de l'opération ne dépasse pas le prix de la soude caustique

récupérée, mais encore lui soit suffisamment inférieur, pour permettre industriellement de trouver un bénéfice intéressant.

Les facteurs à envisager dans cette étude sont donc d'un côté :

1° Les frais de concentration se répartissant comme il suit :

La dépense de chaleur (charbon ou vapeur).

La dépense de main-d'œuvre.

Les frais d'entretien et d'amortissement du matériel supplémentaire, etc.

2° De l'autre côté on obtient :

Une quantité de lessives caustiques pouvant servir à nouveau et contenant, d'après leur degré Baumé, une quantité correspondante de soude caustique commerciale que l'on peut évaluer au cours du jour et qui forme par conséquent le gain ou l'économie résultante en soude caustique. La différence entre ces deux facteurs doit laisser une marge de bénéfices suffisants pour compenser, dans une large mesure, les frais d'une installation plus importante.

Dans la pratique, le problème se présente de différentes façons et une foule de considérations à observer viennent à l'appoint de ces facteurs ; dont il faudra tenir compte dans chaque cas :

1° Le degré initial des petites lessives à évaporer ;

2° Le degré final des lessives fortes à obtenir ;

3° La production ou quantité de petites lessives à concentrer par journée de travail de 10 heures ;

4° La marche plus ou moins régulière de l'atelier de mercerisage ;

5° Les facilités plus ou moins grandes d'utiliser les vapeurs produites par l'évaporation des lessives dans l'atelier de mercerisage ou dans un autre atelier ;

6° Enfin, les prix du charbon, de la main-d'œuvre, de la soude caustique, etc., qui varient dans les divers pays.

Comme toutes ces considérations sont des facteurs puissants dont il faut tenir compte dans l'industrie, nous serons amenés dans chaque cas à faire choix de tel ou tel système d'évaporateur approprié aux conditions et aux données pratiques les plus courantes.

Nous adopterons divers systèmes d'évaporateurs économiques, puis nous appliquerons leurs données aux cas les plus fréquents qui se présentent industriellement.

Le principe d'évaporation, sur lequel reposent ces concentreurs, a été récemment étudié d'une façon toute particulière dans les appareils Kestner. Nous choisirons ces exemples pour l'application à la récupération des lessives de mercerisage.

Principe d'évaporation des appareils Kestner. — Imaginons un tube vertical de 7 mètres à 8 mètres de hauteur environ, communiquant par la base avec le réservoir devant l'alimenter d'un courant continu du liquide à évaporer.

Plaçons le réservoir à une certaine hauteur au-dessus de la partie inférieure du tube d'évaporation. Suivant le principe des vases communicants, le liquide s'élèvera dans ce tube au même niveau que dans le réservoir.

D'autre part, imaginons le tube d'évaporation entouré d'une gaine de vapeur ou de gaz chauds. Le liquide contenu dans sa partie inférieure va s'échauffer, puis entrer en ébullition. La vapeur formée se dégagera sous forme de bulles, en montant dans le tube et entraînant avec elles une partie du liquide sous forme de chapelets (liquide et vapeur alternés). Sa vitesse augmentant elle chassera devant elle, et le long des parois du tube, la solution sous forme d'une couche extrêmement mince, qui s'élèvera et grimpera le long du tube. La vapeur produite se déplaçant à sa surface avec une grande vitesse favorise l'évaporation. De plus, la pellicule liquide, qui se déplace le long de la paroi interne du tube, permet un échange parfait de calories. C'est le phénomène nommé « grimpage » qui diffère absolument de ce que l'on a cherché à produire dans les appareils à évaporer sous le nom d'évaporation en couches minces, où le volume de liquide reste néanmoins énorme comparativement à celui contenu dans un évaporateur Kestner. Un quadruple effet contient en marche 500 litres de liquide, alors qu'un appareil du système ordinaire produisant le même travail en contient 15 000. Cette différence montre qu'on est en présence d'un avantage pratique qui est de conserver la plus grande pureté au produit concentré et d'avoir une évaporation néanmoins extrêmement intense. La transmission de calories se faisant mieux sur un faible volume pour une même évaporation.

A la partie supérieure du tube il faut séparer le liquide de la vapeur qui devra aller chauffer l'effet suivant ou sera utilisé dans l'usine.

C'est ici qu'intervient un autre dispositif de l'appareil.

Supposons le tube d'évaporation venant communiquer à sa partie supérieure dans une chambre sphérique, au-dessus de l'orifice supérieur de ce tube, disposons une chicane fixe, portant des ailes héliçoïdales également fixes. On aura l'idée du SÉPARATEUR DE VAPEUR.

La vapeur, sortant avec une vitesse très grande et entraînant avec elle les gouttelettes de liquide, vient frapper directement sur les hélices du séparateur. Celles-ci impriment à toute la masse un mouvement de rotation rapide. Ce mouvement a pour effet de projeter, contre les parois de la chambre sphérique, les gouttelettes de liquide dont la masse est plus grande.

Celles-ci ruissellent contre les parois et se réunissent à la partie inférieure de la chambre, où un orifice spécial d'écoulement est ménagé.

La vapeur, au contraire, continue son mouvement ascensionnel en tourbillonnant, pour s'échapper par un orifice spécial, placé à la partie supérieure de la chambre sphérique.

Ce mode de séparation, basé sur la force centrifuge, réalise un des moyens les plus efficaces pour obtenir une séparation complète des liquides entraînés.

On peut répéter par l'expérience l'évaporation des liquides dans un tube de verre chauffé et constater, de visu, les phénomènes de « grimpage en couches minces ». Les résultats déjà acquis dans la pratique industrielle nous sont les plus sûrs garants de ces avantages.

Description de l'appareil. — La figure (1) représente, en coupe, l'appareil de concentration chauffé par la vapeur.

A est l'arrivée de vapeur pour le chauffage.

L'eau condensée, s'écoule par le bas, à l'aide d'un robinet de purge, ou d'un purgeur automatique approprié. La purge d'air est située un peu au-dessus de la purge d'eau condensée.

R est le faisceau de tubes d'évaporation.

C'est dans chacun de ces tubes, que la lessive est concentrée, comme nous l'avons décrit au paragraphe précédent.

M est l'enveloppe enfermant le faisceau de tubes, et formant la chambre de vapeur.

Afin d'avoir le moins de déperdition possible de chaleur, on entoure cette enveloppe avec un calorifuge approprié.

S est le séparateur de forme sphérique. On peut également lui donner une forme cylindrique. Il est d'un volume généralement assez restreint.

D est la chicane fixe, contenue dans le séparateur. Elle porte des ailes fixes héliçoidales, semblables à celles d'une turbine centrifuge.

C'est sur ces ailes que la vapeur se précipite en sortant des tubes d'évaporation. Elle est forcée de changer de direction. Elle prend le mouvement tourbillon que lui imprime la forme de ses ailes.

Les particules de liquide entrainées, sont précipitées par la force centrifuge, contre les parois du séparateur.

L est l'orifice d'écoulement du liquide concentré.

B est l'orifice d'échappement de la vapeur dégagée du liquide à concentrer.

Dans la figure (1) cette vapeur s'échappe à la pression atmosphérique, et on peut l'utiliser dans l'atelier à divers emplois. Par exemple pour le séchage des cotons, en la faisant circuler dans les tuyaux à ailettes des séchoirs, ou pour le chauffage des lessives de débouillage des cotons, en la faisant circuler dans les serpentins de chauffe des cuves à lessiver, ou pour le chauffage des barques de teinture, d'une façon analogue, etc.

Dans certains cas, on fait le vide à l'aide d'une pompe, dans le séparateur. L'évaporation a lieu par conséquent sous pression réduite. Si cette évaporation est préférable au point de vue de l'économie de combustible et pour d'autres causes; par contre, elle ne permet plus d'utiliser la vapeur produite au chauffage.

Dans d'autres cas encore, on peut avoir intérêt à vaporiser sous pression de 2 à 3 kilogrammes et plus. L'évaporateur fonctionne comme un véritable générateur de vapeur, et on peut utiliser celle-ci à tous les usages généraux de l'atelier. Dans ce dernier cas, le concentreur est chauffé à feu nu.

X est le réservoir des petites lessives à concentrer.

T est le tube d'alimentation du faisceau tubulaire.

Y est le réservoir aux lessives concentrées.

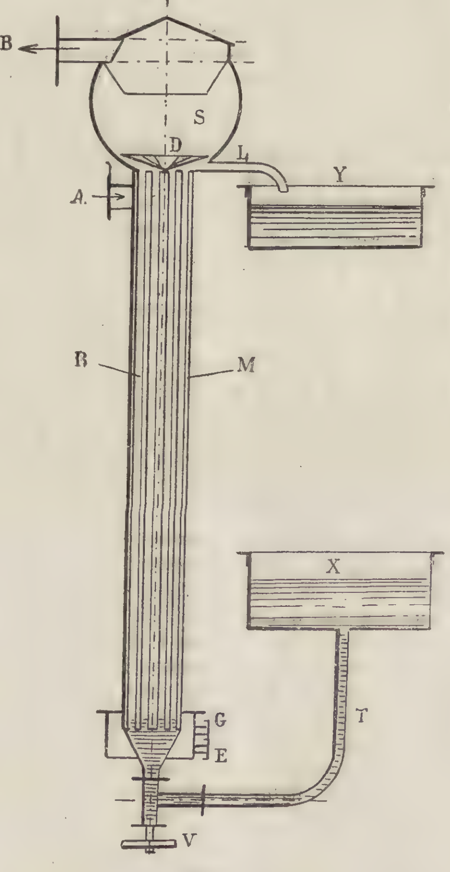


Fig. 1.

Coupe schématique du concentreur Kestner, montrant la circulation des lessives. La vapeur provenant des lessives qui se concentrent, s'échappe à la pression atmosphérique.

L'appareil ne se compose pas d'un tube unique, mais d'un faisceau de tubes d'évaporation ayant une hauteur de 7 mètres à 8 mètres. Ce faisceau est entouré d'une enveloppe cylindrique en tôle ou chambre de vapeur. Les tubes d'évaporation communiquent tous à la partie inférieure avec une chambre alimentée par le tube ou la conduite unique T, venant du réservoir aux petites lessives à concentrer X. Un robinet V permet de régler au besoin le débit du réservoir X ou de fermer la communication.

Dans le haut, les tubes d'évaporation sont mandrinés dans une plaque tubulaire, sur laquelle est monté le séparateur de vapeur.

La construction de l'appareil d'ailleurs très simple, comporte peu de joints et par conséquent peu de chances de fuite.

Fonctionnement de l'appareil. — Dans le faisceau de tubes à évaporer, chacun d'eux fonctionne, comme nous l'avons vu plus haut comme le tube unique qui nous a servi de démonstration. Les petites lessives à concentrer, contenues dans le réservoir X, arrivent par le tube d'alimentation T dans la chambre d'alimentation du faisceau tubulaire et s'élèvent dans chaque tube du faisceau. La vapeur de chauffage arrive du générateur par la tubulure A, échauffe les tubes de haut en bas et sort condensée à la partie inférieure de l'appareil par l'orifice de purge. Elle suit donc la marche inverse du liquide et le chauffe méthodiquement.

L'eau condensée de cette vapeur est séparée par un purgeur et recueillie dans un réservoir spécial, pour servir aux dissolutions de la soude, ou aux usages de l'atelier nécessitant de l'eau distillée et au nettoyage de l'appareil. Les petites lessives froides, contenues dans la partie inférieure des tubes d'évaporation, s'échauffent peu à peu, puis entrent en ébullition. L'ébullition produit d'abord des bulles séparées par des anneaux de liquide. Lorsque la vapeur produite augmente de volume et de vitesse, il y a entraînement du liquide qui monte avec la vapeur le long des parois du tube. A mesure que celui-ci s'élève, il rencontre des surfaces de plus en plus chaudes ; puisque la vapeur de chauffage vient en sens inverse. Il s'évapore donc de plus en plus rapidement et la quantité de vapeur produite augmente Elle acquiert une vitesse d'échappement très grande entraînant ainsi, en se sauvant, le liquide évaporé, au-dessus de l'orifice supérieur du tube.

Arrivés au sommet, liquide et vapeur viennent se précipiter contre les ailes fixes héliçoïdales de la chicane. La vapeur prend un mouvement de giration qui sépare, comme nous l'avons vu, le liquide entraîné, lequel ruisselle le long des parois de la chambre de séparation et s'écoule par l'orifice L dans le réservoir Y aux lessives concentrées.

La vapeur séparée, au contraire, continue son mouvement de rotation, tout en s'élevant pour s'échapper par l'orifice supérieur B.

Dans la figure précédente, la vapeur ainsi formée par l'évaporation, s'échappe librement par B à la pression atmosphérique.

Le réservoir aux lessives faibles est placé à une certaine hauteur au-dessus de l'orifice inférieur du faisceau tubulaire. Le liquide s'élève avec la plus grande régularité du réservoir X dans le réservoir Y, en se concentrant. L'entraînement du liquide a donc lieu sur une hauteur totale de 6 mètres à 7 mètres environ.

Le liquide est soufflé par la vapeur le long des parois du tube. L'intérieur de ce tube reste vide dans sa partie centrale qui livre passage à la vapeur seulement.

Le fonctionnement de cet appareil est donc rationnel et permet une évaporation économique et rapide des lessives.

Accouplement des concentreurs. — Le concentreur précédent, fonctionnant seul, est à *simple effet.* On peut accoupler plusieurs de ces concentreurs et les faire fonctionner simultanément. On obtient alors des appareils à 2, 3, 4, 5, 6, etc., éléments accouplés ensemble et fonctionnant simultanément. Ce sont des concentreurs à *double, triple, quadruple, quintuple, sextuple*, etc. effets dont l'avantage est une économie de vapeur de plus en plus grande.

Dans notre application à l'industrie du mercerisage, les quantités de lessives à concentrer sont en général de peu de volume. Nous n'aurons guère d'applications au delà du triple effet.

Le double effet sera l'appareil qu'on emploiera le plus couramment pour cette concentration.

Le fonctionnement d'un double effet est le suivant :

Les petites lessives à concentrer montent du réservoir dans le premier concentreur où elles s'évaporent. Elles se répandent dans le séparateur situé à la partie supérieure, puis s'écoulent par l'orifice de sortie dans un tuyau de descente qui les amène dans la chambre d'alimentation du second élément. Elles remontent alors dans ce deuxième élément où elles se concentrent finalement de la même façon déjà décrite.

Les lessives concentrées, recueillies dans la chambre de séparation de ce second élément, s'écoulent alors par l'orifice dans le réservoir aux lessives concentrées. Si au lieu de deux éléments il y en avait plusieurs, on se rend bien compte de la marche des liquides à concentrer. Quant à la vapeur de chauffage, celle provenant du réservoir de vapeur de l'usine arrive à la première caisse, elle provoque la concentration partielle des petites lessives et se condense dans cette caisse. La vapeur provenant de l'ébullition du liquide dans le premier effet, est séparé de la lessive par la chicane centrifuge, elle se rend dans la caisse suivante où il existe une pression plus faible. C'est cette différence de pression qui permet le passage de la vapeur de la première caisse dans la seconde. Cette vapeur chauffe le deuxième corps, et y produit la concentration du liquide dont la vapeur d'ébullition chauffera le corps suivant, et ainsi de proche en proche, ou bien la vapeur du deuxième effet est utilisée à des chauffages dans l'usine (si l'on marche à double effet sous pression atmosphérique). Les lessives caustiques se concentrent en un seul passage à travers les différents éléments évaporateurs. Ces passages ne demandent que quelques minutes.

On règle le débit à l'alimentation dans le premier élément. Ce débit détermine le degré de concentration à la sortie.

Dans l'application pour la concentration des petites eaux de lavage du mercerisage, ce réglage n'a pas besoin d'une régularité absolue. Le plus souvent on réglera le degré des lessives à employer par addition de nouvelle soude caustique en plaques. Il faut naturellement réparer la perte forcée qu'on ne saurait annuler complètement, même par l'emploi du concentreur.

Incrustations et lavage de l'appareil. — On sait que dans tout appareil de concentration, il se forme toujours des dépôts ou incrustations. Quoique dans cet appareil, concentrant des lessives de soude, il ne se dépose que très peu de sels, il est nécessaire cependant de laver quelquefois les tubes d'évaporation.

Dans ce but, le tuyau d'aspiration aussi bien que le tuyau de descente sont articulés. On peut à volonté les mettre en communication avec un réservoir spécial contenant de l'eau ou le liquide à concentrer. En marchant quelques minutes avec cette eau, on redissout les dépôts et on peut, après ce lavage, continuer les opérations courantes. Les appareils restent ainsi toujours très propres. En opérant un lavage journalier, les tubes ne s'incrustent jamais. Le temps nécessaire au lavage dure environ un quart d'heure, après lequel l'appareil est remis immédiatement en marche, sans arrêt pour la marche générale de l'atelier. On peut employer efficacement pour ces lavages l'eau de condensation de la vapeur de chauffage. Ce résultat pratique nouveau, permet qu'on insiste sur ce point d'une haute importance industrielle.

Avantages généraux. — Ces appareils se prêtent à une foule de combinaisons. On peut les accoupler, tout en les disposant pour le chauffage à feu nu, à gaz chauds, à chaleurs perdues, ou chauffage à la vapeur.

On obtient ainsi des multiples effets de différentes dispositions.

On peut marcher sous pression réduite dans le vide, sous pression atmosphérique ou sous pression effective au-dessus de l'atmosphère. Dans chacun de ces cas, les avantages ressortent d'une façon particulière et spéciale aux données de l'installation en vue.

Suivant les conditions économiques de ces données, c'est-à-dire suivant le lieu, la production, la marche des ateliers, etc., il y aura avantage à installer telle ou telle combinaison. Nous ne pouvons pas, dans un cadre aussi restreint, traiter chaque cas en particulier. Notre but sera atteint, si nous avons pu communiquer à nos lecteurs l'impression des avantages qu'il y a dans l'emploi de ces appareils pour la récupération des lessives du mercerisage.

Ces avantages découlent des explications précédentes, c'est-à-dire qu'ils donnent : 1° une production très grande par unité de surface de chauffe, et par conséquent économie de combustible ; 2° une suppression de pertes de lessives par entraînement ; 3° un réglage facile et pour ainsi dire automatique de l'appareil ; 4° un faible volume de lessives en circulation ; 5° un emplacement restreint pour l'installation de l'appareil, par suite de sa disposition verticale ; 6° enfin une facilité de lavage, permettant d'éviter les incrustations.

Toutes ces considérations ressortent des descriptions qui précèdent, mais nous voulons, pour la plus grande clarté, nous appuyer sur des chiffres découlant de résultats d'expériences.

Résultats d'expériences. — Chiffres obtenus dans diverses installations. — On a concentré des soudes caustiques, jusqu'à 60 % de Na^2O. A cette densité, les lessives bouillent à l'air libre à 180° C. Une installation de ce genre a été exécutée pour la Compania general de Productos Quimicos del Abono, Gijon (Espagne).

La soude concentrée est soutirée directement dans les cylindres en tôle, où elle se prend en masse par le refroidissement.

L'appareil fonctionne actuellement.

On a concentré des lessives de soude caustique Solvay, à 55 Bé, sans aucune difficulté. (La haute température d'ébullition rend l'évaporation difficile, dans un multiple effet). Plusieurs applications ont été faites en sextuple effet, chauffé par la vapeur vive, à la pression de 3 kilogrammes.

Le rendement obtenu dans un sextuple effet a été de 5 kilogrammes d'eau évaporée, par kilogramme de vapeur fournie.

C'est donc un rendement de $5 \times 8 = 40$ kilogrammes d'eau évaporée par kilogramme de charbon consommé. (En admettant que le générateur donne un rendement de 8 kilogrammes de vapeur par kilogramme de charbon.)

En utilisant la vapeur d'échappement de moteurs à vapeur, plusieurs installations ont été exécutées, en quadruple effet. Notamment en Angleterre, dans les soudières de la United Alkali C° Ld, de MM. Chance et Hunt Ld, avec des soudes Leblanc.

La température d'ébullition à l'air libre est de 115° C. pour des lessives à 35° Bé.

Pour la soude caustique Leblanc, concentrée à 35° Bé, le concentreur se comporte de la même façon que pour la soude caustique Solvay, sauf que la concentration se complique, à cause de la grande proportion de matières incrustantes, renfermées dans ces lessives.

Jusqu'à présent, on n'avait pas encore réussi à concentrer ces lessives en multiples effets. Avec ces appareils, la réussite est complète. Les matières incrustantes peuvent être enlevées facilement par des lavages rapidement exécutés et les appareils restent toujours propres.

Pour la concentration des soudes électrolytiques l'appareil a également donné des preuves.

Dans l'industrie du mercerisage, il n'est pas nécessaire de concentrer aux degrés cités plus haut.

En opérant la concentration à 28° Bé, c'est suffisant, d'autant plus que lorsqu'on mercerise avec des lessives plus concentrées, à 36° ou 40° Bé au plus, on les obtient par addition de nouvelle soude en plaques aux lessives titrant 28° ou 30° Bé.

Ce cas est général, car on sait qu'il faut compter avec les pertes inévitables, et qu'on ne saurait récupérer toute la soude employée.

Quoi qu'il en soit, on pourra toujours, selon les exigences, concentrer au delà, et nous pourrons, au besoin, donner des lessives concentrées jusqu'à 35° et plus.

Applications des concentreurs à l'industrie du mercerisage. — Une des plus grandes et plus importantes maisons du nord de l'Italie étudie actuellement une installation de ce genre. Elle doit concentrer jusqu'à 60 000 litres de petites eaux de lavages provenant du mercerisage et d'autres opérations, par journée de travail.

Elle avait demandé des projets à diverses maisons, elle a dû reconnaître que ces appareils tenaient la tête, au point de vue rendement et comme prix de premier établissement.

Actuellement, nous étudions, pour une des plus importantes maisons du Nord de l'Espagne, un projet de concentration des petites eaux de mercerisage. Comme ce projet rentre dans les conditions les plus fréquentes et les productions les plus courantes que nous ayons à envisager dans la pratique industrielle, nous lui demanderons de servir d'exemple.

Projet de récupération des lessives caustiques de mercerisage. — D'après des rendements obtenus avec des appareils d'évaporation en quadruple effet, du type A. Chapman, dans une fabrique anglaise (à la Hendon Paper Works), près Sunderland, nous pouvons avoir une base pratique pour les appareils à adopter et des chiffres d'expériences exacts à produire.

L'appareil quadruple effet a concentré :

908 600 litres de petites lessives résiduelles, ayant une densité de 1,0270, soit environ 4° Bé, à la température de 71° C., 933 200 kilogrammes.

Il a produit 133 400 litres à la densité de 1,2300, soit environ 27° Bé, à la température de 52° C.

Ce qui nous donne 164 400 kilogrammes de lessives concentrées.

La dépense de charbon fut de 20 930 kilogrammes.

1 kilogramme de charbon a donc évaporé :

$$\frac{933.200 - 164,400}{20,390} = 36,7 \text{ kilogrammes d'eau}$$

Dans notre projet actuel nous devons évaporer :

8 000 litres de petites lessives marquant 4° Bé à la température de 20° C., par journée de travail de 10 heures.

D'après ces données, et d'après les conditions économiques et locales des ateliers, nous avons été amenés à faire choix d'un évaporateur double effet, chauffé par la vapeur vive et fonctionnant sous la pression atmosphérique.

Nous devons concentrer jusqu'à 28° Bé.

Les vapeurs provenant de l'évaporation doivent être utilisées pour le chauffage des sécheries, des cuves à débouillir et des barques de teinture, etc.

Nous donnons, ci-dessous, un schéma figurant l'installation d'un atelier de mercerisage, avec récupération des lessives caustiques.

Marche générale de l'atelier. — Les cotons écrus sont introduits dans les cuves de lessivage 1—1, on amène les petites eaux contenues dans le réservoir 7 et marquant environ 2° ou 3° Bé, jusqu'à recouvrir complètement les cotons.

On chauffe avec le serpentin de vapeur jusqu'à l'ébullition des lessives, en maintenant cette ébullition pendant 8 ou 10 heures, suivant l'intensité du débouillage qu'on veut obtenir.

Les cotons ainsi lessivés sont lavés et rincés à grande eau à la machine 2.

(Les lessives qui ont servi sont soutirées par le bas des cuves et rejetées.)

Après rinçage des cotons on les essore à fond dans l'essoreuse 3 et ils sont prêts à subir l'opération du mercerisage proprement dit, sur les machines.

On les dispose comme nous l'avons décrit dans notre précédent article, et on effectue le mercerisage automatiquement sur la machine (passage en lessive caustique concentrée à 36° Bé, et lavages).

Nous insisterons plus particulièrement sur la façon dont on doit effectuer ces lavages, au point de vue économique, et dans le but de récupérer la plus grande quantité de soude caustique possible.

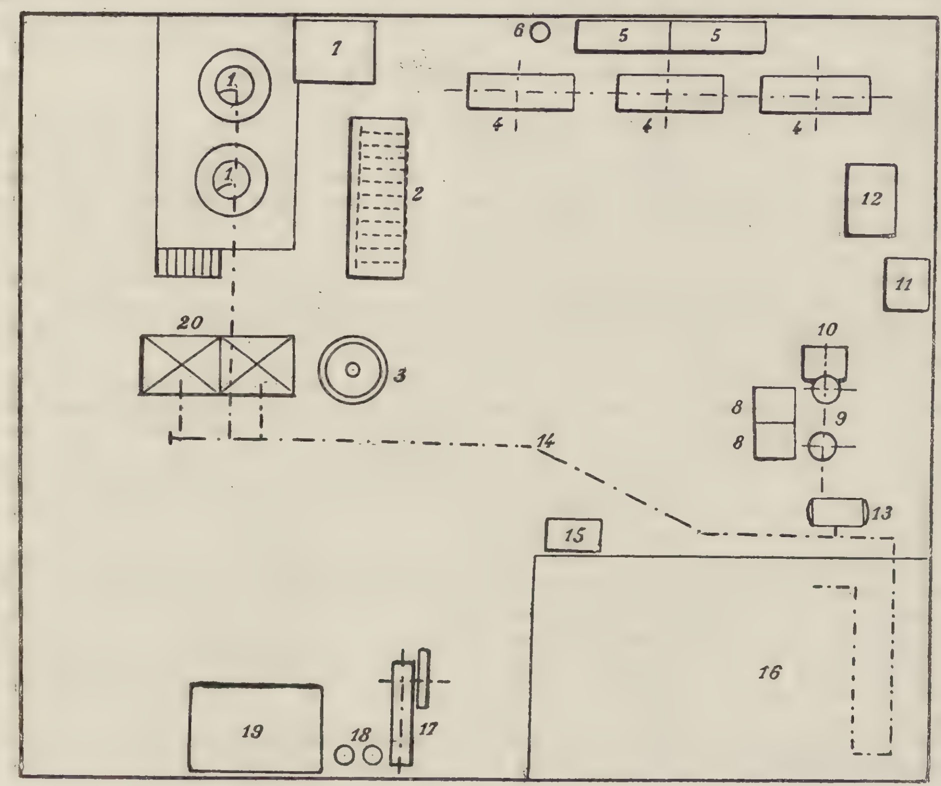


Fig. 2.

schéma d'ensemble d'un atelier de mercerisage, avec récupération des lessives caustiques, à l'aide des concentreurs.

1-1. — Cuves pour le débouillage ou le lessivage des cotons écrus. (Ces cuves sont chauffées par les vapeurs provenant des concentreurs).
2. — Machine à laver à l'eau courante.
3. — Essoreuse ou hydro-extracteur.
4-4-4. — Trois groupes de machine à merceriser automatiques du système rationnel représenté dans l'article précédent. (Construction Thiébaut, Paris).
5-5. — Réservoirs inférieurs au petites eaux de soude provenant des lavages, mais plus faibles que 4° Bé et devant servir pour le débouillage des cotons.
6. — Pompe pour élever ces petites eaux.
7. — Réservoir supérieur pour les petites eaux devant servir au débouillage.
8-8. — Réservoirs pour recueillir les petites lessives de lavages, marquant en moyenne 4° Bé, et devant être concentrées.
9. — Concentreur à double effet, chauffé par la vapeur vive, et fournissant les vapeurs de chauffage à l'atelier.
10. — Lessives concentrées à 28° ou 30° Bé, sortant de l'appareil, et devant servir à nouveau au mercerisage.
11. — Réfrigérant pour ces lessives.
12. — Réservoir aux lessives caustiques froides amenées à 36° Bé, par addition de soude nouvelle en plaques, réparant les pertes inévitables, aux lessives précédentes sortant de l'appareil à 28° Bé. (Lessives propres de mercerisage).
13. — Réservoir de vapeur provenant de l'évaporateur.
14. — Conduite générale de vapeur, la distribuant aux autoclaves, pour le chauffage des barques, et pour le chauffage des séchoirs.
15. — Réservoir d'eaux condensées.
16. — Séchoir à vapeur, chauffé par les vapeurs d'évaporation des lessives, circulant dans les tuyaux à ailettes.
17. — Moteur à vapeur.
18. — Pompe à eau.
19. — Réservoir à eau.
20. — Barques à acider les cotons sortant de la machine à merceriser, etc.
Transmissions.
Conduites d'eau.
Pompes, etc.

Lavages. — La machine à merceriser effectue automatiquement, les opérations suivantes :

1° Passage en lessive caustique concentrée à 30° Bé .

2° Egouttage et exprimage des cotons imbibés de cette lessive à l'aide de rouleaux compresseurs, agissant pendant 1 minute ou 2 minutes environ, suivant le réglage de la machine.

(Dans cette opération, on recueille la plus grande quantité possible de lessive concentrée, qui retourne au réservoir 12, pour servir à nouveau, sans autre opération.

3° Les lavages commencent :

Un premier lavage automatique est effectué avec des lessives faibles, à 4° Bé environ, de façon à enrichir ces petites lessives le plus possible. On rince avec des eaux de condensation encore chaudes, provenant des vapeurs condensées ayant servi au chauffage des divers appareils de l'atelier (eaux d'évaporation des petites lessives), contenues dans le réservoir 15. Ces petites eaux de condensation contiennent un peu de soude entraînée, qui repasse ainsi dans la fabrication.

Un troisième lavage final est effectué avec les eaux de condensation encore chaudes, provenant de la vapeur vive du chauffage des concentreurs, et éliminées par les purgeurs.

Ces troisièmes eaux de lavages sont recueillies dans les réservoirs 5 — 5 pour servir au débouillage des cotons.

Les eaux des 1ers et 2es lavages sont en général recueillies dans les réservoirs 8 — 8 pour être concentrés dans les appareils. Le résultat donne des petites lessives marquant environ 4° Bé.

4° Ces lavages sont effectués en général automatiquement par la machine, ce sont les seuls nécessaires dans l'opération mécanique, car le rétrécissement des cotons ne peut plus avoir lieu lorsqu'on détend. Les cotons sont enlevés de la machine et passés directement dans l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, marquant 1/2 à 1° Bé . Dans ces conditions, le peu de soude restant est enlevée et perdue pour la récupération.

(Pour récupérer le plus de soude possible, nous voyons qu'il faut observer d'effectuer les lavages comme nous l'indiquons ci-dessus, et de les prolonger le temps indispensable. La machine effectuant toutes ces opérations automatiquement, il sera nécessaire de la régler une fois pour toutes. On obtiendra ainsi une marche des plus régulières.)

5° Lorsque les cotons sont acidés, on les rince à grande eau, à la machine, puis on les essore. On peut les porter à la sécherie ou à la teinture, suivant qu'ils doivent être livrés en écru ou teints.

Récupération des petites lessives. — Les petites lessives contenues dans les réservoirs 8 — 8, et marquant 4° Bé environ, sont pompées dans le réservoir d'alimentation du concentreur double effet 9 ; elles passent dans les faisceaux tubulaires d'évaporation, pour être concentrées. (Nous avons vu comment on pouvait régler le débit à l'aide du robinet V d'alimentation et obtenir, à la sortie, des lessives concentrées au degré voulu.)

Dans le cas présent, elles doivent marquer 28° à 30° Bé . Elles sortent chaudes de l'appareil et se rendent dans le réservoir 10 où on les amène à 36° Bé , par addition de soude caustique solide, réparant les pertes inévitables du mercerisage. On laisse déposer les impuretés (oxydes de fer..., etc.) qu'elles contiennent, et on les décante dans le réservoir 11, à l'aide d'un siphon ou de robinets spéciaux de décantation.

Ce dernier réservoir sert en même temps de réfrigérant pour ces lessives.

La réfrigération est obtenue par circulation d'eau froide, dans une double enveloppe entourant ce réservoir.

(Les eaux de réfrigération qui sortent chaudes servent à l'alimentation du générateur de vapeur.)

Les vapeurs provenant de l'évaporation des lessives se réunissent dans la caisse 13, entourée de calorifuge, d'où elles sont réparties dans l'atelier pour leur emploi spécial.

Prix de revient de cette récupération. — Nous avons vu précédemment qu'en marchant dans un quadruple effet du genre A Chapman, nous employons environ 200 à 210 kilogrammes de charbon, pour concentrer 9000 litres de petites lessives marquant 4° Bé et les amener à 1200 litres à 26°-27° Bé.

Or, 9000 litres à 4° Bé, densité 1,2850, pèsent 11500 kilogrammes (le tout ramené à la température de 15° C.).

Ces 11500 kilogrammes contiennent environ 280 kilogrammes de soude caustique pure (NaOH), en admettant d'après les tables que les lessives à 4° Bé, contiennent 2,45 °/₀ de soude pure (NaOH).

On a obtenu, après concentration, 1200 litres à 26°-27° Bé, densité 1, 2200, et pesant par conséquent environ 1450 kilogrammes.

(Le tout ramené à la température de 15° C.).

Ces 1450 kilogrammes contiennent 280 kilogrammes de soude caustique pure (NaOH).

Si nous ramenons les lessives initiales à concentrer à la température de 15° C., (au lieu de

71° C., température à laquelle nous les avions), nous voyons qu'il faut ajouter un supplément de charbon, au chiffre indiqué ci-dessus.

Nous pouvons calculer ce supplément comme il suit :

Différence de degrés : 71° — 15° = 56°.

Nombre de calories à fournir pour élever les petites lessives à 4° Bé de 56° C.

$$9\,000 \text{ litres} \times 56 = 500\,000 \text{ calories}$$

(Nous supposerons, sans grande erreur, que la chaleur spécifique de ces lessives est la même que pour l'eau pure. Pour un calcul industriel, l'approximation est suffisante.)

Quantité de charbon nécessaire pour fournir ces calories. — En admettant qu'une bonne houille moyenne fournisse, en brûlant 7000 calories environ, et qu'on utilise les 80 °/₀ de ces calories, nous obtenons un supplément de charbon de :

$$\frac{500\,000}{0{,}8 \times 7\,000} \; 100 \text{ kilogrammes environ.}$$

La somme totale de charbon dépensée pour concentrer (en supposant les petites lessives à la température initiale de 15° C.) est de :

$$210 + 100 = 310 \text{ kilogrammes}$$

Nous prendrons le chiffre rond de 300 kilogrammes.

Dans le cas actuel nous avons quelques légères différences à enregistrer :

1° Nous concentrons à l'aide d'un appareil Kestner à double effet ;

2° Nous passons des petites lessives à 20° C. environ, (8000 litres à 4° Bé, densité 1,0285.)

3° Nous devons les concentrer à 28°-30° Bé, avec de la vapeur vive à 3 kilogrammes.

4° Nous devons utiliser dans l'atelier une grande partie de la vapeur produite par l'évaporation. Ces vapeurs s'échappant à la pression atmosphérique.

5° Enfin, nous utilisons d'une façon presque parfaite toutes les chaleurs perdues.

Dans ces conditions, nous pouvons effectuer nos calculs comme il suit :

8000 litres de petites lessives à 4° Bé, et 20° C., densité 1,0285, pèsent 8228 kilogrammes et contiennent 2,45 °/₀ de soude caustique pure ; soit un total de 200 kilogrammes environ de soude pure (NaOH), et un total correspondant de 200 × 0,775 = 155 kilogrammes de Na^2O.

Dans l'industrie, on emploie de la soude commerciale, titrant 70-72°, ou 70-72 °/₀ de Na^2O. En prenant 70 °/₀, nous obtenons en soude caustique commerciale, un poids de :

$$\frac{155 \times 100}{70} = 221{,}4 \text{ kilogrammes}$$

Nous devons obtenir, après concentration, de la lessive à 30° Bé, refroidie à 20° C., contenant nécessairement les 200 kilogrammes de NaOH précédents. A 30° Bé et 20° C., la densité est de 1,2624, et les lessives de soude pure contiennent 23,3 °/₀ de soude NaOH pour 100 kilogrammes de lessives.

Le poids total des lessives concentrées sera donc de :

$$\frac{200 \times 100}{23{,}3} = 858{,}35 \text{ kilogrammes}$$

Le nombre de litres obtenus sera de :

$$\frac{858 \times 35}{1{,}2624} = 680 \text{ litres}$$

L'appareil double effet consomme par heure, pour son chauffage, 250 kilogrammes de vapeur. En nous basant sur les résultats d'expérience déjà cités plus haut, qui admettent une vaporisation moyenne de 7 kilogrammes d'eau par 1 kilogramme de charbon brûlé dans les générateurs, nous consommons par heure, $\frac{250}{7} = 36$ kilogrammes environ de charbon.

D'autre part, d'après les expériences précédentes, la quantité d'eau vaporisée dans un double effet de ce genre (en admettant qu'on opère sur un liquide à 100° C. et qu'on n'ait pas à tenir compte de la chaleur fournie pour l'élever de 20° C. à 100° C. ; soit une élévation de 80° C.), est de 5 kilogrammes d'eau pour 1 kilogramme de vapeur fournie, c'est-à-dire une vaporisation de 5 × 7 = 35 kilogrammes d'eau par kilogramme de charbon (si le générateur donne un rendement de 7 kilogrammes.)

Comme nous avons à évaporer 8 000 litres — 680 litres = 7 320 litres, ou 7 320 kilogrammes environ, il nous faudra employer pour cette vaporisation :

$$\frac{7\,320}{35} = 210 \text{ kilogrammes de charbon}$$

Le temps employé dans les mêmes circonstances sera de :

$$210 : 26 = 6 \text{ heures.}$$

plus le temps employé pour élever les lessives de 20° C. à 100° C.

Il nous faut aussi ajouter à la quantité de charbon celle nécessaire pour élever de 80° C. les 8 000 litres de petites lessives.

Le nombre de calories correspondantes est de :

$$8\,000 \times 80 = 640\,000 \text{ calories}$$

(en admettant 7 000 calories pour la chaleur de combustion d'un kilogramme de houille, et une utilisation de 80 %) ; nous voyons qu'il faut ajouter au chiffre précédent 115 kilogrammes, de charbon, ce qui nous donne un total de 320 kilogrammes de charbon, pour 220 kilogrammes de soude à 70°72° obtenue.

La dépense en charbon est de : 325 × 0 fr. 025 = 8 francs à 9 francs environ (en admettant que le prix de la houille soit de 25 francs la tonne, rendue à l'atelier).

Les 220 kilogrammes de soude récupérée représentent une valeur de 61 francs à 62 francs, en admettant un prix d'achat de 28 francs les 100 kilogrammes, rendus à l'atelier.

Il serait intéressant de calculer maintenant quel avantage il y aurait à recueillir, pour la concentration, des petites eaux plus denses. Cet exemple nous est offert dans le même projet.

Au lieu de 8 000 litres à 4° Bé, l'atelier pourrait recueillir 4 000 litres seulement à 8° Bé.

En effectuant les calculs nous trouvons :

4 000 litres à 8° Bé (20° C. ; $d = 1,0580$) contiennent 4,6 % de NaOH, soit pour 4 200 kilogrammes environ 200 kilogrammes.

Sans autre examen, l'avantage résultant réside (la quantité de soude contenue était sensiblement la même,) dans la quantité de chaleur dépensée, qui sera pour ainsi dire réduite de moitié, puisque le volume des lessives est moitié moindre.

Cependant il faut compter avec les autres facteurs en jeu :

1° En ne recueillant que des petites lessives à 8° Bé, les lavages des cotons sont moins bien effectués, la perte en soude est plus grande, il en est de même pour la consommation d'acide sulfurique qui augmente.

2° La quantité de vapeur produite dans la concentration est moins grande et peut ne plus suffire aux divers usages auxquels on l'emploie. Il est vrai qu'on peut toujours y suppléer par de la vapeur vierge, mais, l'économie de charbon sera moins importante, car on devra marcher avec des simples effets qui donnent une moins bonne utilisation.

D'un autre côté, voyons quelle économie de charbon on peut réaliser, en ne concentrant que 4 000 litres :

4 000 litres de lessives à 8° Bé, contenant 220 kilogrammes de soude caustique commerciale à 70°-72°, donnent, après concentration, 680 litres de lessives à 30° Bé. La quantité d'eau à évaporer est donc de :

$$4\,000 - 680 = 3\,320 \text{ litres}$$

ou 3 320 kilogrammes environ, en admettant une densité de 1 000.

Si nous prenons les mêmes données que précédemment pour nos calculs, nous trouverons :

$\frac{3\,320 \text{ litres}}{35} = 100$ kilogrammes de charbon pour le vaporisage + $4\,000 \times 80 = 320\,000$ calories à fournir ou 60 kilogrammes de charbon, ce qui donne un total de 160 kilogrammes.

La dépense en charbon est moitié moindre ; mais la conduite du double effet pour cette quantité est moins régulière, puisqu'il ne marcherait qu'une demi-journé.

A notre avis, les cas qui se présentent le plus souvent dans la pratique du mercerisage, sont ceux où les petites lessives recueillies marquent 4° Bé. Nous devons continuer nos calculs sur ces données.

Calcul du prix de revient du mercerisage en tenant compte de la récupération des lessives caustiques. — Pour calculer le prix de revient dans ces conditions, il est nécessaire de donner quelques devis sur les installations nécessitées.

En prenant comme exemple le cas précédent, qui correspond à une production de 300 kilo-

grammes de cotons mercerisés par journée de travail environ, l'installation comprise dans toute sa perfection nous conduit au devis suivant :

2 cuves à débouillir, 250 fr.	500 francs
1 machine à laver, 600 fr.	600 »
1 essoreuse, 700 fr. chaque	700 »
3 machines à merceriser, avec tous leurs accessoires, réservoirs, pompes, etc., etc., 3 000 fr. chaque	9 000 »
Réservoirs divers	1 000 »
1 séchoir à ailettes	2 000 »
1 barque à acider	200 »
1 générateur de vapeur, avec moteur	4 000 »
1 concentreur double effet	6 500 »
Réservoirs divers, tuyauteries, revêtements calorifuges, montage des appareils, etc.	3 500 »
Transmissions, conduites, tuyautages, courroies	1 500 »
Montage, transports divers, etc.	2 000 »
Imprévu	2 000 »
Total	33 500 francs

Nous prendrons un chiffre total de 35 000 francs pour nos calculs.

Ce chiffre comprend une installation qu'on monterait de toutes pièces, ce qui n'est pas le cas général. Habituellement, un atelier de mercerisage est une annexe d'un atelier de teinture ou d'apprêts. Il se trouve toujours englobé dans un établissement industriel qui dispose d'une grande partie du matériel que nous faisons figurer au devis. Dans ce cas, nous sommes plutôt au-dessus du prix qui devrait figurer dans l'amortissement.

Prix des matières premières

1° Débouillage des cotons

(On emploie les petites eaux marquant moins de 4°Bé provenant du lavage des cotons mercerisés).

2° Charbon dépensé

1° Pour la récupération des lessives caustiques : 325 kilogrammes à 25 fr. la tonne	8 fr. 00
2° Pour le moteur : 10 chevaux vapeur à 3 kilogrammes de houille par cheval et par heure : 300 kilogrammes	7 fr. 50
(Les divers appareils sont chauffés par cette quantité de charbon, puisque les vapeurs sont utilisées).	
Total du charbon	15 fr. 50

3° Soude caustique à 70-72°

En comptant qu'il faut environ 1 kilogramme de soude caustique à 70-72° par kilogramme de coton mercerisé, nous voyons qu'on emploie 300 kilogrammes de soude en totalité. Comme nous en récupérons 220 kilogrammes, la dépense ressort à 80 kilogrammes en totalité, à 28 fr. les 100 kilogrammes.	
Total de la soude	22 fr. 40

4° Acide sulfurique

Pour 100 kilogrammes de coton, il faut environ 300 litres d'eau acidée, contenant 5 kilogrammes d'acide à 66°Bé, soit de 15 à 20 kilogrammes d'acide à 6 fr. les 100 kilogrammes.	
Total de l'acide sulfurique	1 fr. 20

5° Savon

5 kilogrammes à 35 fr. les 100 kilogrammes. Total	1 fr. 75
Total des matières premières	40 fr. 85

Main-d'œuvre

Il faut : 1° 1 homme et 1 aide à chaque machine ; 2° 1 homme au générateur et au concentreur ; 3° 1 homme aux cuves à débouillir, et au lavage ; 4° 1 homme à l'essoreuse et au séchoir. Total : 6 hommes à 5 fr.	30 fr. 00
3 aides à 3 fr.	9 fr. 00
Total de la main-d'œuvre	39 fr. 00

Amortissement

Sur 35 000 fr. pendant 10 ans	10 fr. 00
Total général	89 fr. 85

Les 300 kilogrammes de cotons mercerisés reviennent donc, dans ces conditions, à 90 francs environ, ce qui remet le prix des 100 kilogrammes à 30 francs (0 fr. 30 le kilogramme), en réalisant par jour une économie de soude de 220 kilogrammes correspondant à 60 francs.

Sans concentreur, et dans les mêmes conditions, les 300 kilogrammes reviendraient à 75 + 60 = 135 francs, ce qui donne 45 francs pour 100 kilog. (0 fr. 45 le kilog. au lieu de 0 fr. 30).

La concentration fournit donc une économie de 0 fr. 15 par kilogramme de coton mercerisé, toutes conditions égales étant observées.

LE PROCÉDÉ DE LA SOUDE A L'AMMONIAQUE AU POINT DE VUE DE LA LOI DES PHASES (1)

Par **M. P. P. Fedotieff.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, 1644.)

La fabrication de la soude à l'ammoniaque représente un de plus importants procédés actuels. Ainsi, en 1902, des 1760000 tonnes de carbonate de soude fabriqués, il n'y a eu que 150000 tonnes (un peu moins que 10 $^0/_0$ par conséquent) d'obtenues par l'ancienne méthode de Leblanc. Quoique les premiers essais pour obtenir la soude en partant du bicarbonate d'ammoniaque datent de 1830, ce procédé n'a pris son essor industriel qu'à la suite des améliorations apportées par E. Solvay, qui a donné son nom au procédé. Dans son « Coup d'œil rétrospectif sur le procédé de la soude à l'ammoniaque », présenté par le créateur au dernier Congrès de chimie appliquée, à Berlin, compte rendu très imagé, il est dit que depuis l'époque de la fondation de la première usine l'inventeur et le procédé sont devenus des vieillards.

Malgré l'âge du procédé, nous ne possédons pas encore sa théorie. On ne rencontre que des observations espacées et accidentelles, effectuées sans plan bien conçu (2). Naturellement, les usines sont bien en possession d'un matériel de données expérimentales étendues, mais tout cela est tenu secret. Ceci est très particulier, tandis que pour l'établissement de la théorie du procédé Leblanc, beaucoup de chimistes de valeur (Dumas, Kolb, Scheurer-Kestner, etc.) ont participé aux recherches, pour le procédé à l'ammoniaque on n'a fait aucune remarque visant le côté théorique. Il n'y a pas longtemps qu'a paru la belle publication de Bodländer et Breuil (3), mais les auteurs n'ont envisagé là que l'énergétique d'un procédé idéal. Je me suis intéressé, par contre, au côté physico-chimique du procédé, tel qu'il fonctionne, et des recherches dans cette direction ont été le but de mon travail.

Comme on le sait, le procédé de la soude à l'ammoniaque consiste, sous la forme que lui a donné Solvay, à carbonater du sel marin en solution saturée dans l'ammoniaque. Naturellement, suivant les rapports des quantités de substances réagissantes, on arrive aux résultats les plus différents.

Les quelques expérimentateurs qui ont tenté des recherches sur ce procédé ont utilisé le même mode de travail : carbonatation d'une solution ammoniacale de sel marin. Il n'y a rien d'étonnant à ce qu'ils n'aient obtenu aucun résultat déterminé. Un nouvel exemple nous est fourni par ce fait que tout ce qui est conforme au travail sur une grande échelle, dans les usines, ne se réalise pas dans les expériences faites au laboratoire.

Le processus, suivant lequel le travail s'effectue à l'usine, nous est donnée par l'expression suivante qui correspond à un double échange en fin de compte :

$$NaCl + AzH^4HCO^3 = NaHCO^3 + AzH^4Cl$$

Nous avons ici un cas d'un couple de sels dits réciproques ; suivant les conditions, la réaction s'effectue de droite à gauche et de gauche à droite. Notre réaction présente un cas de phénomènes d'équilibre possible entre quatre sels, c'est-à-dire un des cas les plus compliqués de la loi des phases. Cette catégorie de phénomènes d'équilibre n'a été étudiée jusqu'ici que tout à fait isolément. Elle présente, d'après Vant' Hoff, un intérêt particulier, car elle offre la possibilité d'étudier des processus chimiques aussi compliqués dans un cadre de cette sorte. Ce domaine expérimental n'est qu'au premier stade de son développement, et nous n'avons jusqu'ici que les travaux isolés de Van't Hoff et ses élèves (Löwenherz, Meyerhoffer et Saunders) (4).

Tout d'abord, il faut mentionner que les quatre sels en question ne représentent pas quatre substances indépendantes, mais seulement trois : le quatrième corps se laisse toujours déduire des trois autres. Nous avons donc quatre corps, trois sels et de l'eau. Pour l'équilibre complet, les trois sels doivent être présents dans la phase solide.

Quoique nous travaillions dans notre cas avec des solutions saturées par l'acide carbonique, et

(1) Le mémoire original, en russe, a paru dans les *Nachrichte des St Petersburger Polytechnikums*, il a été traduit tout d'abord pour la *Zeits. phys. Chem*,, XLIX, 162, et reproduit par le journal que nous citons.

(2) *Berl. Ber.*, VII, 272, 644 ; *Ann. chim. anal. appliq.* (4), XIV, 5. On trouve toutes ces données peu nombreuses dans Lunge, *Handbuch der Sodaindustrie.*

(3) *Zeits. ang. Chem.*, **1901**, 381 et 405.

(4) Van't Hoff. — *Etudes de dynamique chimique ;* Löwenhez. — *Zeits. phys. Chem.*, XIII, 459. — Meyerhoffer et Saunders. — *Zeits. phys. Chem.*, XXVIII, 453.

qu'au premier aspect nous devions considérer, au sens de la loi des phases, l'acide carbonique comme un constituant indépendant, cet acide carbonique n'est pas pour nous une variable indépendante. Dans toutes nos expériences les solutions étaient saturées avec du gaz carbonique et, jusqu'à la fin de l'expérience, ce gaz était amené dans la solution. On a donc la relation :

$$p_{CO^2} + p_{H^2O} = 1 \text{ atmosphère}$$

Comme la pression partielle de la vapeur d'eau est dépendante de la composition de la solution, il doit en être de même d'après l'équation ci-dessus de la pression partielle de l'acide carbonique. Celle-ci n'est pas une substance indépendante : le nombre des corps est, par elle, augmenté de un ainsi que le nombre des équations de condition par les circonstances de l'expérience.

Un des moyens les plus commodes de représentation, pour des recherches de ce genre, est la représentation graphique des résultats expérimentaux. La meilleure méthode, qui nous a été fournie d'abord par Löwenherz, est la suivante. Nous prenons comme système de coordonnées les quatre axes qui sont réunis en O, comme les angles d'un octaèdre (*fig.* 1); les axes voisins forment l'un avec l'autre un angle de 60°, tandis que deux axes opposés comprennent un angle de 90°.

Supposons que l'on ait à représenter la relation :

$$AX + BY = AY + BX$$

on portera les solubilités de chacun des quatre sels (exprimée, par exemple, en molécule pour 1000 gr. H^2O) sur un des quatre axes, de telle sorte que deux axes voisins correspondent à deux sels ayant un ion commun. Dans chaque plan, entre deux axes voisins, existe une courbe formée de deux parties, telle que $c\ q\ b$: cette courbe représente la solubilité réciproque de deux sels voisins à même ion. Les points $p\ q\ r\ s$ donnent les solutions saturées en même temps avec deux sels. En ce qui concerne les solutions saturées avec trois sels, on peut dire que des quatre cas auxquels on peut penser pour une température choisie arbitrairement, deux seulement sont réalisables, car, d'après Van't Hoff, à la température de transformation les quatre sels solides peuvent exister l'un à côté de l'autre. Pour chaque autre température, une des paires de sels réciproques est *stabil*, l'autre *labil*. Prenons une température où AX + BY, mais non AY + BX peuvent coexister, alors on peut avoir deux solutions saturées avec trois sels, ainsi :

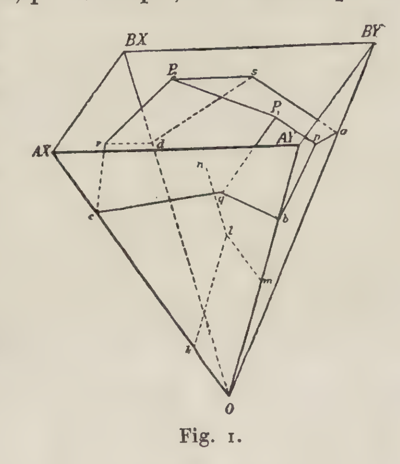


Fig. 1.

AX + BY + AY (point P_1) et AX + BY + BX (point P_2)

Si nous relions maintenant ensemble ces points avec $p\ q\ r\ s$, nous avons les courbes :

P_1p	pour des solutions	saturées avec	AY et BY
P_1q	»	»	AX et AY
P_2r	»	»	AX et AY
P_2s	»	»	BX et BY
P_1P_2	»	»	AX et BY

Les surfaces limitées avec ces lignes représentent les solutions saturées par un seul sel. Un point pris à l'intérieur de l'octaèdre représente une composition tout à fait déterminée de la solution. Prenons le point n. Nous menons de n une parallèle à l'axe O — BX, qui coupe en l le plan AX — O — AY ; on a donc $l\ k$ ‖ O — AY et $m\ l$ ‖ O — AX. Ceci représente avec les unités choisies par nous : $n\ l$ la concentration de AX et m O la concentration de AY. Cette même concentration se laisse aussi déduire de la somme des trois sels. Mais le choix est limité par ceci qu'alors la teneur d'un sel apparaît comme négative.

Comme avec la représentation graphique exposée nous avons à faire la détermination de points, lignes et plans dans l'espace, on utilise les projections sur deux plans perpendiculaires. Alors sur la projection horizontale les arêtes de l'octaèdre apparaissent comme deux lignes se coupant sous un angle de 90°. Sur la projection verticale deux axes se coupent (avec la position correspondante de l'octaèdre) sous un angle de 90°, et deux autres se projettent ensemble. On peut faire ces constructions en appliquant les règles de la géométrie descriptive.

Après ces remarques générales, je passe à un court exposé des résultats de mes expériences. Alors qu'avec les cas peu nombreux, étudiés jusqu'ici, la réaction du double échange (par exemple $MgSO^4 + KCl$ ou $KCl + Na^2SO^4$) se trouve compliquée par le fait de l'existence de sels doubles, nous sommes en présence, dans ce cas particulier, d'un système relativement sim-

ple (1). Mais une autre difficulté survient qui a sa cause dans l'instabilité relative des solutions aqueuses du bicarbonate d'ammoniaque. Celui-ci qui à l'air sec est le plus stable des carbonates ammoniacaux, se décompose facilement dans l'eau avec mise en liberté d'acide carbonique. A des températures un peu supérieures à 15°, la tension de dissociation de la solution aqueuse a la valeur d'une atmosphère. De cette sorte, à des températures supérieures à 15°, surtout, il ne peut être question de solutions saturées de bicarbonate d'ammonium, même en présence d'acide carbonique à la pression de l'atmosphère. Par conséquent, à la pression ordinaire, on ne pourrait avoir de résultats au-dessous de 15°.

J'ai donc fait choix, pour les recherches étendues sur les conditions d'équilibre, de la température de 15°, parce que les résultats ainsi obtenus sont en rapport par leur précision avec les proportions techniques. Toutes mes expériences ont eu lieu avec des solutions saturées d'acide carbonique, parce que la solubilité des bicarbonates, pour une pression déterminée de ce corps en solution, est une grandeur bien définie, comme l'a montré Bodländer (2). Tous mes dispositifs expérimentaux ne présentent rien de particulier, aussi serai-je bref ici à ce sujet. La solution avait été agitée pendant plusieurs heures et introduite dans le thermostat (avec des variations de température de — 0°,2 à + 0°,2). Après l'ouverture du flacon, on faisait passer dans le flacon un courant de gaz carbonique sec pendant une demi-heure. La liqueur claire et filtrée était analysée.

La solubilité des sels seuls est donnée dans de nombreuses publications ; j'ai déterminé pourtant la solubilité des bicarbonates de sodium et d'ammonium. Les résultats obtenus pour des paires de sels à égalité d'ions sont réunis dans les tableaux suivants. La dernière ligne de chacun d'eux a trait à une solution saturée, avec deux sels à égalité d'ions.

TABLEAU I

Solubilité du bicarbonate d'ammonium dans les solutions de chlorure de sodium

Densité	dans 1 litre				dans 1 000 grammes d'eau			
	NaCl (grammes)	NaCl (molécules)	$NaHCO^3$ (grammes)	$NaHCO^3$ (molécules)	NaCl (grammes)	NaCl (molécules)	$NaHCO^3$ (grammes)	$NaHCO^3$ (molécules)
Température 0°								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	6,9	0,82
1,208	311,5	5,33	6,9	0,08	350,1	6,0	7,7	0,09
Température 15°								
1,056	0,0	0,0	85,3	1,02	0,0	0,0	88,0	1,05
1,063	29,3	0,5	66,3	0,79	30,2	0,52	68,6	0,82
1,073	58,5	1	51,7	0,62	60,1	1,03	53,6	0,64
1,096	117,0	2	32,9	0,39	123,1	2,11	34,8	0,41
1,127	175,5	3	21,4	0,26	187,2	3,20	23,0	0,28
1,158	234,0	4	14,6	0,17	256,9	4,39	16,1	0,19
1,203	312,5	5,34	8,8	0,11	354,6	6,06	10,0	0,12
Température 30°								
1,066	0,0	0,0	105,8	1,26	0,0	0,0	110,2	1,31
1,079	57,0	0,98	69,3	0,83	59,9	1,02	72,8	0,87
1,109	114,7	1,92	44,5	0,53	121,9	2,08	47,3	0,56
1,127	175,3	2,95	29,6	0,35	186,3	3,18	32,0	0,38
1,156	231,7	3,96	20,1	0,24	256,0	4,38	22,3	0,27
1,199	313,0	5,35	12,1	0,14	358,1	6,12	16,9	0,17
Température 45°								
1,077	0,0	0,0	131,1	1,56	0,0	0,0	138,6	1,65
1,086	57,2	0,98	88,5	1,05	60,7	1,04	94,0	1,12
1,115	143,3	2,44	48,0	0,57	155,2	2,65	52,0	0,62
1,127	173,2	2,96	39,4	0,47	189,4	3,24	43,4	0,52
1,155	229,9	3,93	27,5	0,33	256,1	4,38	30,7	0,37
1,198	313,6	5,36	17,0	0,20	361,5	6,18	19,5	0,23

(1) D'après les données de Meyerhoffer et Saunders (*loco citato*), il se forme NaCl. $2H^2O$ vers 0,15 ; d'après T. W. Richards et T. N. Churchill déjà à 10°.
(2) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, XXXV, 32.

TABLEAU I*a*

SOLUBILITÉ DU CHLORURE DE SODIUM DANS LES SOLUTIONS DE BICARBONATE DE SODIUM

Densité	Dans 1 litre de solution				Dans 1 000 grammes d'eau			
	$NaHCO^3$ (grammes)	$NaHCO^3$ (molécules)	NaCl (grammes)	NaCl (molécules)	$NaHCO^3$ (grammes)	$NaHCO^3$ (molécules)	NaCl (grammes)	NaCl (molécules)
				Température 0°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	356,3	6,09
1,208	6,9	0,08	311,5	5,33	7,7	0,09	350,1	6,0
				Température 15°				
1,203	0,0	0,0	316,9	5,42	0,0	0,0	357,6	6,12
1,203	8,8	0,11	312,5	5,34	10,0	0,12	354,6	6,06
				Température 30°				
1,196	0,0	0,0	316,8	5,42	0,0	0,0	360,3	6,16
1,199	12,1	0,14	313,0	5,35	13,9	0,17	358,1	6,12
				Température 45°				
1,189	0,0	0,0	318,0	5,43	0,0	0.0	365,0	6,24
1,198	17,0	0,20	313,6	5,36	19,5	0,23	361,5	6,18

La teneur en chlore fut déterminée par titrage, avec une solution d'argent, celle en bicarbonate avec l'acide sulfurique normal (ou éventuellement N/5) et le méthylorange. Pour la densité (poids de 1 centimètre cube à la température de l'expérience), on opéra avec une pipette à écoulement de 10 centimètres cubes graduée (1).

TABLEAU II

SOLUBILITÉ DU BICARBONATE D'AMMONIUM DANS LES SOLUTIONS DE CHLORURE D'AMMONIUM

Densité	Dans 1 litre de solution				Dans 1 000 grammes d'eau			
	AzH^4Cl (grammes)	AzH^4Cl (molécules)	AzH^4HCO^3 (grammes)	AzH^4HCO^3 (molécules)	AzH^4Cl (grammes)	AzH^4Cl (molécules)	AzH^4HCO^3 (grammes)	AzH^4HCO^3 (molécules)
				Température 0°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	119	1,52
1,077	235,9	4,41	29,2	0,37	290,8	5,42	36	0,46
				Température 15°				
1,064	0,0	0,0	167,2	2,12	0,0	0,0	186,4	2,36
1,063	26,8	0,5	145,2	1,84	29,9	0,56	162,9	2,06
1,062	53,5	1,0	125,5	1,59	60,6	1,13	142,2	1,80
1,062	75,4	1,41	112,2	1,42	85,1	1,59	126,9	1,60
1,065	100,8	1,89	101,1	4,28	116,8	2,18	116,8	1,48
1,069	153,3	2,87	78,2	0,99	183,0	3,42	93,3	1,18
1,076	205,2	3,84	62,5	0,79	269,3	5,03	77,3	0,98
1,085	257,9	4,82	51,4	0,65	332,5	6,21	66,4	0,84
1,085	264,8	4,95	48,9	0,62	343,5	6,40	64,2	0,81
				Température 30°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	270	3,42
—	—	—	—	—	397,0	7,40	91	1,15

(1) Dans la publication de Bodländer et Breuil citée plus haut, se trouve un tableau de la solubilité du bicarbonate de sodium dans les solutions de chlorure de sodium à 20°. Les résultats à 15° ont été réunis par Reich (*Wiener Monatshefte*, XII, 464). Des déterminations très soigneuses out été entreprises pour la solubilité des sels $NaHCO^3$ et AzH^4HCO^3 dans l'eau (*Journal für praktische Chemie*, X, 417). Cet expérimentateur opérait avec de l'eau exempte de gaz carbonique.

TABLEAU II *a*

SOLUBILITÉ DU CHLORURE D'AMMONIUM DANS LE BICARBONATE D'AMMONIUM

Densité	Dans 1 litre de solution				Dans 1 000 grammes d'eau			
	AzH^4HCO^3 (grammes)	AzH^6HCO^3 (molécules)	AzH^4Cl (grammes)	AzH^4Cl (molécules)	AzH^4HCO^3 (grammes)	AzH^4HCO^3 (molécules)	AzH^4Cl (grammes)	AzH^4Cl (molécules)
				Température 0°				
1,069	0,0	0,0	246,1	4,60	0,0	0,0	298	5,57
1,037	29,2	0,37	235,9	4,41	30,0	0,46	290,8	5,42
				Température 15°				
1,077	0,0	0,0	283,1	5,29	0,0	0,0	355,0	6,64
1,085	48,9	0,62	264,8	4,95	64,2	0,81	343,5	6,40
				Température 30°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	416,4	7,78
—	—	—	—	—	91,0	1,15	397	7,40

Résultats analytiques comme ceux du tableau I. La solubilité du chlorure d'ammonium a été calculée d'après Nordenskjöld (1) ; elle a été déterminée directement à 0°.

TABLEAU III

SOLUBILITÉ DU BICARBONATE DE SODIUM DANS LES SOLUTIONS DE BICARBONATE D'AMMONIUM

Densité	Dans 1 litre de solution				Dans 1 000 grammes d'eau			
	AzH^4HCO^3 (grammes)	AzH^4HCO^3 (molécules)	$NaHCO^3$ (grammes)	$NaHCO^3$ (molécules)	AzH^4HCO^3 (grammes)	AzH^4HCO^3 (molécules)	$NaHCO^3$ (grammes)	$NaHCO^3$ (molécules)
				Température 30°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	6,9	0,82
1,072	101,4	1,28	44,6	0,53	109,4	1,39	48,2	0,58
				Température 15°				
1,056	0,0	0,0	85,3	1,02	0,0	0,0	88,0	1,05
1,061	31,1	0,28	77,0	0,92	23,0	0,29	80,0	0,95
1,065	41,9	0,53	71,0	0,85	44,0	0,56	74,6	0,89
1,073	79,8	1,02	62,1	0,73	85,7	1,08	66,7	0,79
1,090	151,3	1,92	52,5	0,63	170,6	2,16	59,2	0,71
				Température 0°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	138,6	1,65
—	—	—	—	—	230	2,91	70	0,83

TABLEAU III*a*

SOLUBILITÉ DU BICARBONATE D'AMMONIUM DANS LES SOLUTIONS DE BICARBONATE DE SODIUM

Densité	Dans 1 litre de solution				Dans 1 000 grammes d'eau			
	$NaHCO^3$ (grammes)	$NaHCO^3$ (molécules)	AzH^4HCO^3 (grammes)	AzH^4HCO^3 (molécules)	$NaHCO^3$ (grammes)	$NaHCO^3$ (molécules)	AzH^4HCO^3 (grammes)	AzH^4HCO^3 (molécules)
				Température 0°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	119	1,51
1,072	44,6	0,53	101,4	1,28	48,2	0,58	109,4	1,39

(1) Les nombres de Mulder et Alluard sont inexacts à mon avis, ce serait 284 pour 1 000 grammes H^2O à 0°.

				Température 15°				
1,064	0,0	0,0	167,2	2,12	0,0	0,0	186,4	2,36
1,090	52,5	0,63	151,3	1,92	59,2	0,71	170,6	2,16
				Température 30°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	270	3,42
—	—	—	—	—	70	0,83	230	2,91

L'alcalinité totale a été déterminée avec l'acide normal et le méthylorange ; une partie de solution fut évaporée, calcinée, redissoute et titrée encore une fois, pour la détermination du bicarbonate de sodium. Comme dans les tableaux II, II A et III les nombres ayant trait aux solutions saturées à 30° ont été graphiquement extrapolés. Je ne considère pas la solubilité du bicarbonate d'ammonium à 30° (d'après Dibbits) comme exacte.

TABLEAU IV

Solubilité du chlorure de sodium dans les solutions de chlorure d'ammonium

Densité	Dans 1 litre de solution				Dans 1 000 grammes d'eau			
	AzH^4Cl (grammes)	AzH^4Cl (molécules)	NaCl (grammes)	NaCl (molécules)	AzH^4Cl (grammes)	AzH^4Cl (molécules)	NaCl (grammes)	NaCl (molécules)
				Température 0°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	356,3	6,09
1,185	121,0	2,26	236,5	4,04	146,1	2,73	286,4	4,89
				Température 15°				
1,220	0,0	0,0	316,9	5,42	0,0	0,0	357,6	6,12
1,191	49,3	0,92	281,0	4,80	57,3	1,07	326,4	5,58
1,183	99,1	1,85	250,0	4,27	118,9	2,22	300,0	5,13
1,176	150,3	2,81	219,0	3,74	186,4	3,48	271,6	4,44
1,175	159,4	2,98	213,5	3,65	198,8	3,72	266,8	4,55
				Température 30°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	360,3	6,16
1,166	198	3,70	193	3,30	255,4	4,77	249	4,26
				Température 45°				
—	—	—	—	—	0,0	0,0	365,0	6,24
—	—	—	—	—	322,1	6,02	233,9	4,00

TABLEAU IV *a*

Solubilité du chlorure d'ammonium dans les solutions de chlorure de sodium

Densité	Dans 1 litre de solution				Dans 1 000 grammes d'eau			
	NaCl (grammes)	NaCl (molécules)	AzH^4Cl (grammes)	AzH^4Cl (molécules)	NaCl (grammes)	NaCl (molécules)	AzH^4Cl (grammes)	AzH^4Cl (molécules)
				Température 0°				
1,069	0,0	0,0	246,1	4,60	0,0	0,0	298	5,57
1,185	236,5	4,04	121,0	2,26	286,4	4,89	146,1	2,73
				Température 15°				
1,077	0,0	0,0	283,1	5,29	0,0	0,0	355	6,64
1,097	47,5	0,81	252,1	4,71	59,8	1,02	316,4	5,91
1,120	98,0	1,68	221,7	4,13	122,4	2,09	277	5,18
1,153	168,0	2,87	180,7	3,38	208,9	3,57	224,7	4,20
1,175	213,5	3,65	159,4	2,98	226,8	4,55	198,8	3,72

Température 30°

—	—	—	—	—	0,0	0,0	416,4	7,78
1,166	193	3,30	198	3,70	249	4,26	255,4	4,77

Température 45°

—	—	—	—	—	0,0	0,0	483,7	9,03
—	—	—	—	—	233,9	4,00	322,1	6,02

Dans les déterminations analytiques concernant les tableaux IV et IV A, on a fait un titrage du chlore total par l'azotate d'argent et une évaporation et calcination pour déterminer le chlorure de sodium.

Reportons ces résultats sur les faces de l'octaèdre, indiqué précédemment, et examinons les projections horizontales. Nous avons alors les projections des isothermes de la figure 2 (les lignes ponctuées sont des extrapolations.)

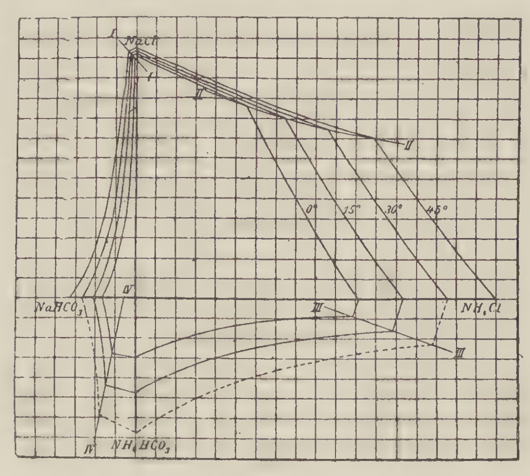


Fig. 2

Comme on devait s'y attendre, la solubilité des sels avec un ion commun va dans le sens de la théorie de la dissociation électrolytique [1]. Avec trois couples de sels, la solubilité du sel le moins soluble diminue le plus fortement quand la température s'élève ; avec le couple NaCl + AzH^4Cl le point d'intersection des courbes se déplace, quand la température monte, sur l'axe du chlorure d'ammonium.

La solubilité du chlorure d'ammonium, qui est le plus soluble des deux sels, diminue donc toujours le moins avec l'élévation de température [2].

Passons maintenant au système de trois corps dans la phase solide, nous avons à distinguer parmi les quatre combinaisons possibles quelles sont celles capables d'exister.

Quand nous examinons la solubilité des seuls sels de la réaction :

$$AX + BY = AY + BX$$

nous pouvons dire, avec Van't Hoff [3], que, seulement aux températures pour lesquelles les produits de concentration sont égaux

$$(C_{AX} \cdot C_{BY} = C_{AY} \cdot C_{BX})$$

les deux systèmes réciproques sont possibles. A toutes les autres températures un des deux systèmes se transformera en le réciproque et celui qui aura la plus grande concentration se montrera comme instable vis-à-vis de l'autre.

Dans notre cas nous avons pour les températures de 0°, 15 et 30° :

$$C_{NaCl} \cdot C_{AzH^4HCO^3} > C_{AzH^4Cl} \cdot C_{NaHCO^3}$$

Donc le chlorure de sodium et le bicarbonate d'ammonium ne peuvent coexister. Il n'y a comme solutions saturées possibles que :

$$NaHCO^3 + AzH^4Cl + AzH^4HCO^3$$

et

$$NaHCO^3 + AzH^4Cl + NaCl$$

(1) Nernst. — *Theoretische Chemie* (4 Auf.), p. 520.

Ces solutions je les ai réalisées et étudiées, j'en ai tiré les résultats suivants :

TABLEAU V

Température 0°

Composants	Solution 1 : D. 1,114 Phase solide : $NaHCO^3$, AzH^4HCO^3, AzH^4Cl				Solution 2 : D. 1,187 Phase solide : $NaHCO^3$, NaCl, AzH^4Cl			
	Dans 1 litre		Dans 1 000 grammes		Dans 1 litre		Dans 1 000 grammes	
	grammes	équations	grammes	équations	grammes	équations	grammes	équations
HCO^3	29,8	0,48	36,0	0,59	6,0	0,10	7,3	0,12
Cl	169,9	4,79	208,8	5,88	221,9	6,25	269,1	7,57
Na	29,1	1,27	35,7	1,55	94,0	4,09	114,0	4,95
AzH^4	72,0	4,00	88,5	4,92	40,7	2,26	49.4	2,74

La solution 1 renferme :

Dans 1 litre :	0,48 gr.-mol. $NaHCO^3$,		0,79 gr.-mol. NaCl		et	4,00 gr.-mol. AzH^4Cl			
Dans 1000 gr. H^2O :	0,59	»	»	0,96	»	»	»	4,92	» »

La solution 2 renferme :

Dans 1 litre :	0,10 gr.-mol. $NaHCO^3$,		3,99 gr.-mol. NaCl		et	2,26 gr.-mol. AzH^4Cl			
Dans 1000 gr. H^2O :	0,12	»	»	4,83	»	»	»	2,74	» »

TABLEAU VI

Température 15°

Composants	Solution 1 : D. 1,116 Phase solide : $NaHCO^3$, AzH^4HCO^3, AzH^4Cl				Solution 2 : D. 1,178 Phase solide : $NaHCO^3$, NaCl, AzH^4Cl			
	Dans un litre de solution		Dans 1 000 gr. d'eau		Dans un litre de solution		Dans 1 000 gr. d'eau	
	grammes	équations	grammes	équations	grammes	équations	grammes	équations
HCO^3	43,9	0,72	56,8	0,93	8,7	0,14	10,9	0,18
Cl	186,4	5,25	241,0	6,79	231,1	6,53	289,9	8,17
Na	25,5	1,11	33,0	1,44	84.9	3,69	106,3	4,62
AzH^4	87,5	4,86	113,1	6,28	53,6	2,98	67,2	3,73

La solution 1 contient :

Dans 1 litre : 0,72 mol.-gr. $NaHCO^3$; 0,39 mol.-gr. NaCl et 4,86 mol.-gr. AzH^4Cl
Pour 1 000 gr. : 0,93 » » 0,51 » » » »

La solution 2 contient :

Dans 1 litre : 0,14 mol.-gr. $NaHCO^3$; 3,55 mol.-gr. NaCl et 2,98 mol.-gr. AzH^4Cl
Pour 1 000 gr : 0,18 » » 4,44 » » 3,73 » »

En considérant la solution 1 nous constatons un fait intéressant, la solution est saturée des sels : $NaHCO^3$, AzH^4Cl, AzH^4HCO^3 (ces sels se sont déposés au fond du vase), mais dans la phase liquide, le bicarbonate n'est vraisemblablement pas présent (en effet, d'après l'inflexion des isothermes, le bicarbonate d'ammonium n'aurait pas augmenté, mais diminué). A sa place se trouve du chlorure de sodium en solution. Nous avons alors à examiner des solutions telles que celles qu'a étudiées Meyerhoffer (1). Il les appelle solutions « incomplètement saturées » (*inkongruent gesättigte Lösungen*), par opposition aux solutions » complètement saturées » (*kongruent gesättigte Lösungen*) qui sont celles dans lesquelles sont en solution les mêmes sels qu'au fond du vase.

Les solutions complètement saturées (*congruentes*) sont donc caractérisées par ce fait qu'il est toujours possible d'obtenir, au moyen d'une quantité déterminée des corps déposés au fond, et d'une certaine quantité d'eau convenable, une solution saturée, tandis que ce n'est pas le cas pour les solutions incomplètement saturées.

La différence des deux sortes de solutions provient particulièrement de l'affaissement isother-

(1) Une communication de peu d'étendue, mais riche en considérations, *Sur les couples de sels réciproques*, se trouve dans les *Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaft*, CIV, II, 840. Voir aussi le travail déjà cité de Meyerhoffer et Saunders, et les *Berichte*, XXX, **1809**.

mique. Que l'on mette en contact les solutions complètement saturées avec les sels solides ou les sels qu'elles ont déposés, une diminution de température régulière amènera le dépôt des mêmes sels qui ont servi à les obtenir. Les faits sont tout autres avec les solutions incomplètement saturées ; la phase variable entre en scène. En partant d'une solution incomplètement saturée, on peut passer à une solution complètement saturée, en traversant une période d'équilibre incomplet. D'une solution complètement saturée on ne peut jamais retirer une solution incomplètement saturée.

Dans notre cas, il nous est possible d'obtenir la solution 2 avec de l'eau et les corps déposés ($NaHCO^3$ NaCl, AzH^4Cl). La solution 1 se produit toujours quand les deux sels $NaHCO^3$ et AzH^4Cl se trouvent en contact avec de l'eau en quantité suffisante. Des sels $NaHCO^3$ et AzH^4Cl, il se forme du chlorure de sodium NaCl, qui se dissout, pendant que le bicarbonate AzH^4HCO^3 se trouve précipité en quantité équivalente. Naturellement, nous ne pouvons pas produire pratiquement un abaissement isotherme comme preuve des caractères différents de nos solutions, car, dans toutes ces conditions, du bicarbonate d'ammonium serait volatilisé. Mais il nous reste d'autres moyens d'investigations, comme l'examen microscopique de la phase solide. Un moyen très commode est le suivant : à une partie de la solution 1, ajoutons du sel ammoniacal AzH^4HCO^3, le sel reste inaltéré au fond du vase.

Une addition même faible de chlorure de sodium viendra modifier la composition, par contre, en continuant d'ajouter du sel, on passe de la solution 1 à la solution 2.

Dans de telles recherches, il est d'une grande importance de n'employer toujours que des quantités de matières exactement connues. On peut alors, par une analyse complète, se rendre compte si tous les corps supposés dans le dépôt étaient présents [1].

Ainsi, dans une expérience, nous avons pris 17 grammes de chlorure d'ammonium, 17 grammes de bicarbonate de sodium et 50 grammes d'eau. En exprimant cela en équivalents grammes par 1 000 grammes d'eau, et comparant avec les résultats de l'analyse, on arrive à

	AzH^4	Cl	Na	HCO^3
Matières en expérience.	11,21	11,21	4,05	4,05
» en solution.	6,28	6,79	1,44	0,93
» en dépôt (différence) . .	4,93	8,42	2,61	3,12

Tout ceci est compté en équivalents pour 1 000 grammes d'eau.

Donc, dans ce cas, il y avait en présence une quantité suffisante ; il restait en dépôt 2,61 mol.-gr. de $NaHCO^3$, 0,51 mol. gr. AzH^4HCO^3 et 4,42 mol. gr. de AzH^4Cl. L'introduction d'une nouvelle quantité de chacun de ces trois sels, séparément ou ensemble, n'a aucune influence sur la composition de notre solution saturée. En introduisant du sel NaCl, deux cas sont possibles. Si nous prenons moins de 0,51 mol. pour 1 000 grammes d'eau, le sel va entrer en réaction avec AzH^4HCO^3, et alors des quantités correspondantes de $NaHCO^3$ et AzH^4Cl se précipitent à l'état solide. La composition de la solution n'est pas modifiée. En augmentant la dose de manière à dépasser 0,51 mol., tout le bicarbonate AzH^4HCO^3 disparaîtra du fond du vase, et du sel marin entrera en solution (avec déplacement partiel d'une partie des composés $NaHCO^3$ et AzH^4Cl). Nous obtenons ici une solution qui n'est saturée que par rapport aux sels $NaHCO^3$ et AzH^4Cl.

Prenons encore un exemple. Nous expérimentons sur 1 000 grammes d'eau, 500 grammes de chlorure d'ammonium, 300 grammes de bicarbonate de sodium et 98 grammes de chlorure de sodium. Exprimons tout cela en équivalents-grammes.

Matières	AzH^4	Cl	Na	HCO^3
En expérience	9,35	11,03	5,25	3,57
En solution.	5,45	7,13	2,19	0,51
En dépôt (différence)	3,90	3,90	3,06	3,06

Nous en concluons que notre solution n'était saturée qu'avec deux sels : AzH^4Cl et $NaHCO^3$; en ce qui concerne le chlorure de sodium elle n'est pas saturée, et en fait une addition de sel marin fait varier sa composition et nous conduit à la solution 2, complètement saturée.

Quand nous exprimons les résultats de nos analyses nous trouvons :

Solution 1

$$HCO^3 < Na < AzH^4 < Cl$$
$$HCO^3 < AzH^4 < Na < Cl$$

(1) Le mémoire de Löwenherz et Meyerhoffer, déjà cité, indique comment on peut effectuer de semblables calculs.

La solution est complètement saturée quand le plus grand équivalent d'une pareille inégalité est représenté dans la triade de sels déposés (dans notre cas AzH^4Cl et NaCl).

En cherchant une représentation graphique de nos résultats par projection sur deux plans, nous avons les figures 3 et 4 qui donnent les projections des isothermes pour 15°. Les points I, II, III et IV indiquent les solutions saturées avec deux sels à même ion. En P^1 est la solution incomplètement saturée, en P^2 la solution complètement saturée. Les courbes partant de ces points vers I, II, III, IV, donnent les solutions saturées avec deux sels et une teneur variable du troisième (équilibre incomplet du premier degré d'après Bakhuis Roozeboom). Enfin à P^1 et P^2 sont des solutions qui sont saturées en même temps avec $NaHCO^3$ et AzH^4Cl (elles ont donc une teneur variable en NaCl). Les quatre surfaces limitées avec les courbes correspondent aux solutions saturées avec un seul sel (ayant donc une teneur variable des deux autres). Dans notre cas spécial, les solutions saturées de $NaHCO^3$ ont une grande importance, et, par suite, la surface P_1 P_2, I, IV, et les courbes IV et P^1 (dépôt de $NaHCO^3$ et AzH^4HCO^3) et P_1 et P_2 (dépôt de $NaHCO^3$ et AzH^4Cl). La marche de ces courbes a été poussée un peu plus loin par moi, principalement sur la courbe P_1 P_2, j'ai déterminé deux points moyens, et sur la courbe P_1 IV, cinq points.

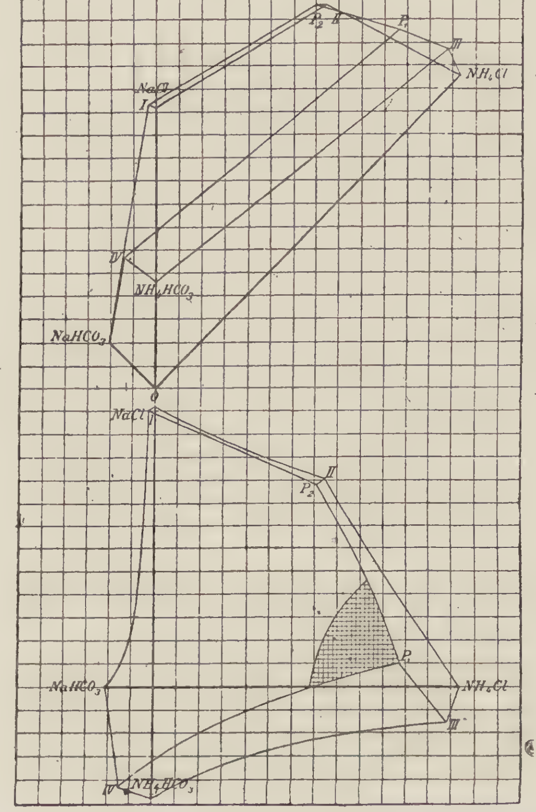


Fig. 3 et 4.

Sur la courbe P_1IV, à partir du point où la projection horizontale coupe l'axe O — AzH^4Cl (1) (la teneur en chlorure de sodium est alors nulle), au lieu de chlorure de sodium, c'est du bicarbonate d'ammonium qui apparaît en solution. Les chiffres 6 et 7 marqués d'un astérisque dansla colonne NaCl donnent les teneurs en bicarbonate d'ammonium.

TABLEAU VII

Température 15°

Numéros	Densité	Molécules-grammes dans 1000 grammes d'eau			Molécules-grammes dans 1 litre de solution		
		$NaHCO^3$	NaCl	AzH^4Cl	$NaHCO^3$	NaCl	AzH^4Cl
		Courbe P_1P_2 ; $NaHCO^3$ et AzH^4Cl au fond					
1	1,151	0,24	2,45	3,62	0.30	3,09	4,56
2	1,128	0,41	1,32	4,28	0,51	1,68	5,45
		Courbe P^1IV : $NaHCO^3$ et AzH^4HCO^3 au fond					
3	1,112	0,78	0,28	4,47	0,99	0,35	5,65
4	1,108	0,86	0,17	4,18	1,07	0,20	5,21
5	1,106	0,91	0,09	3,99	1,12	0,11	4,92
6*	1,101	0,97	0,11*	3,33	1,16	0,14*	4.00
7*	1,010	0,80	0,83*	1,75	0,93	0,95*	2,03

(1) Ceci indique que la courbe P_1 IV dans l'espace traverse un plan passant par l'axe O — AzH^4Cl et O — $NaHCO^3$.

Par un exemple, je vais indiquer en quelques mots ce que la construction des isothermes offre de saillant. La solution 1 contient pour 1 000 grammes d'eau 0,93 mol. gr. de $NaHCO^3$, 0,51 mol. gr. NaCl et 6,28 mol. gr. AzH^4Cl.

Partons de la projection horizontale. Sur l'axe NaCl — AzH^4Cl, portons la teneur en NaCl et AzH^4Cl (1 mol. = X. m. m.), et des extrémités menons une parallèle jusqu'au point d'intersection. De là, menons une parallèle à l'axe $NaHCO^3$, et portons sur celle-ci la longueur correspondant à la teneur en $NaHCO^3$. Ceci a trait à la projection verticale ; l'unité pour les axes

$$AzH^4Cl \quad \text{et} \quad NaHCO^3 \quad \text{est de} \quad 1 \text{ mol.} = X\sqrt{2} \text{ mm.}$$

En projection horizontale, par exemple, portons sur l'axe AzH^4Cl la différence entre les teneurs en AzH^4Cl et en $NaHCO^3$ et de là portons sur une perpendiculaire la teneur en NaCl. Les projections horizontale et verticale d'un point quelconque se trouvent sur une seule et même ligne perpendiculaire. Je ne m'occuperai pas ici de la technique de l'interpolation graphique (extrapolation).

Passons maintenant à l'examen de l'influence de la température sur la composition des solutions 1 et 2. La figure 5 donne en projection horizontale le déplacements des points P_1 et P_2, ainsi que des isothermes $P_1 P_2$ et P_1 IV avec la température. La position des poinis P_1 et P_2 pour 30° est extrapolée graphiquement [1]. On a trouvé (en molécules-grammes pour 1 000 grammes d'eau)

Solution 1

$$1{,}20\ NaHCO^3 : 7{,}62\ AzH^4Cl : 0.08\ NaCl$$

Solution 2

$$0{,}28\ NaHCO^3 : 4{,}70\ AzH^4Cl : 4{,}05\ NaCl$$

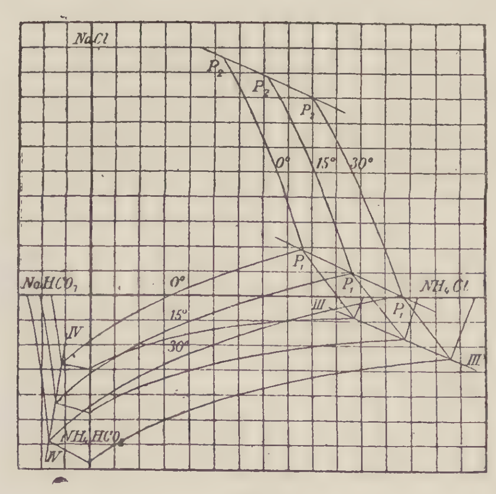


Fig. 5

En comparant les figures 2 et 5, il est facile de remarquer que le déplacement du point P_2 avec la température, est complètement déterminé par le mouvement du point II (*fig.* 2). Le point P_1 dépend surtout de la différence de solubilité de AzH^4Cl et AzH^4HCO^3. Avec une élévation de température un peu plus grande (aux environs de 32°), la projection du point P coïncide avec l'axe AzH^4Cl. A cette température, l'inégalité précédente

$$HCO^3 < Na < AzH^4 < Cl$$

se transforme en deux équations :

$$HCO^3 = Na \qquad AzH^4 = Cl$$

De là, la solution 1 incomplètement saturée devient une solution complètement saturée, parce que la liqueur contient les mêmes sels que ceux qui forment le dépôt :

$$NaHCO^3, \qquad AzH^4Cl, \qquad AzH^4HCO^3$$

et nous avons alors l'inégalité renversée :

$$Na < HCO^3 < Cl < AzH^4$$

Ceci a une grosse importance pratique. En élevant la température à partir de 32° (naturellement avec la tension d'acide carbonique correspondante) les solutions saturées du couple :

$$NaHCO^3 + AzH^4Cl$$

sont seules possible. A 32° une pareille solution renferme environ 1,36 mol. gr. de $NaHCO^3$ et 7,95 mol. gr. AzH^4Cl.

---

(1) Je ne tiens pas ceci pour impossible, de faire des déterminations à 30°, car elles ne sont liées à aucune grosse difficulté expérimentale. Naturellement ces déterminations ne seraient pas très justes, aussi, comme le but que je me proposais n'exige pas une grande précision, je me suis contenté d'une extrapolation.

En passant maintenant des considérations théoriques aux conclusions pratiques, nous sommes en état de répondre à ces questions déterminées. De quels facteurs (et dans quelle mesure) dépend la production de $NaHCO^3$ solide ? Quelle influence ont la concentration et la température ? Quelle est, dans des conditions données, la production possible ? Notre étude va fournir des réponses assez satisfaisantes à toutes ces questions.

Quand nous prenons une solution de sel marin d'une concentration déterminée, et que, par double échange avec du carbonate d'ammonium (soit en forme de sel solide, soit par carbonatation de la solution de sel ammoniacal) il se produit du bicarbonate de sodium, nous arrivons, après dépôt de ce sel, à une solution renfermant NaCl, AzH^4Cl, $NaHCO^3$.

Cette réaction on peut la produire directement, comme nous l'avons montré plus haut, ou l'expérimenter en sens inverse ; dans ce dernier cas il faut étudier surtout les rapports de solubilité. J'ai fait choix du deuxième chemin.

Dans les deux cas que nous partions du système

$$NaCl + AzH^4HCO^3 \quad \text{ou} \quad AzH^4Cl + NaHCO^3$$

l'équilibre se produira dans des conditions analogues ; ceci n'a besoin d'aucune confirmation, mais malgré cela je l'ai vérifié expérimentalement dans quelques cas.

Comme tout le bicarbonate $NaHCO^3$ restant en solution est perdu, par suite d'une réaction inverse dans l'eau-mère avec perte d'ammoniaque ;

$$AzH^4Cl + NaHCO^3 = NaCl + AzH^3 + CO^2 + H^2O$$

il est très important au point de vue pratique d'avoir tout le sodium sous forme de NaCl et l'ammoniac réparti entre AzH^4Cl et AzH^4HCO^3. Cette marche de la double décomposition peut être caractérisée dans notre cas de deux côtés : 1) en considérant la transformation du sel et 2) celle de l'ammoniaque ou du bicarbonate AzH^4HCO^3. Une fois la réaction terminée [1] il peut rester des matériaux non utilisés. Je nomme *coefficient d'utilisation* du sodium la fraction :

$$U_{Na} = \frac{100\,(Cl - Na)}{Cl}$$

et *coefficient d'utilisation* de l'ammonium :

$$U_{AzH^4} = \frac{100\,(AzH^4 - HCO^3)}{AzH^4}$$

le tout exprimé en équivalents-gramme.

Comme tout le chlore et tout le sodium de nos solutions viennent du sel marin, il est compréhensible que la différence (Cl-Na) en équivalents représente le sodium qui s'est séparé sous forme solide. La formule ci-dessus donne cette quantité en centièmes du sodium employé à l'origine. Il en est de même dans la seconde formule qui nous fournit également le pourcentage du radical HCO^3 précipité. Mais comme toujours on a $HCO^3 = AzH^4$, la formule fournit le pourcentage de l'ammonium employé utilement.

Nous voulons maintenant considérer à ce point de vue nos deux solutions P_1 et P_2, comme des solutions saturées de deux sels sur les courbes P_1 et P_2 et P_1 IV. Dans le tableau VIII les nombres correspondent à ceux du tableau VII ; les nombres des rubriques NaCl et AzH^4CO^2 donnent les quantités de ces sels qui doivent être employées pour obtenir ces solutions.

TABLEAU VIII

Nos	Pris sur 1000 gr. H^2O		Solutions obtenues en éq.-gr. pour 1000 gr. H^2O				U_{Na} 0/0	U_{AzH^4} 0/0
	NaCl	AzH^4HCO^3/AzH^3	HCO^3	Cl	Na	AzH^4		
	Solutions sur la courbe P_2P_1							
P_2	479	295/63,4	0,18	8,17	4,62	3,73	43,4	95,1
1	448	360/77,5	0,31	7,65	3,39	4,56	55,7	93,4
2	417	431/92,7	0,51	7,13	2,19	4,45	69,2	90,5

(1) HCO^3 fut déterminé par titrage avec l'acide sulfurique et le méthylorange, le chlore avec l'azotate d'argent, le sodium à l'état de chlorure et AzH^4 par différence.

Solutions sur la courbe P_1 IV

P_1	397	496/106,8	0,93	6,79	1,44	6,28	78,8	85,1
3	351	446/ 96,1	0,99	6,00	1,34	5,65	77,7	82,5
4	316	412/ 88,6	1,07	5,41	1,27	5,21	76,4	79,5
5	294	389/ 83,6	1,12	5,03	1,23	4,92	75,5	75,1
6	234	327/ 70,4	1,30	4,00	1,16	4,14	71,0	68,6

Les seconds chifres de la colonne AzH^4HCO^3/AzH^3 donnent AzH^3 en grammes. L'examen de ces nombres nous conduit à quelques conclusions d'une grosse importance pratique. Commençons en partant de la courbe P_2P_1. Nous avons ici à comparer quatre solutions, alors P_1 sera le point limite sur chaque courbe. La courbe P_2 P_1 caractérise, comme nous l'avons vu, des solutions saturées avec $NaHCO^3$ et AzH^4Cl. Nous trouvons dans ces recherches des réponses aux questions : 1) comment faut-il conduire le travail pour, une fois le bicarbonate $NaHCO^3$ déposé, obtenir une solution saturée avec AzH^4Cl ; 2) quelle influence exerce dans ce cas le rapport moléculaire entre NaCl et AzH^4HCO^3 (ou AzH^3) sur le degré d'utilisation du sodium et de l'ammonium.

Nous voyons que les solutions des courbes P_2 P_1 peuvent être obtenues dans les cas où il y a en présence un excès relativement grand de sel NaCl ; le rapport NaCl : AzH^3 varie dans nos solutions comme 2,19 — 1,68 — 1,31 — 1,08 avec $AzH^3 = 1$. Plus la masse de chlorure de sodium est grande et plus l'utilisation de AzH^3 est complète ; ainsi au point P_2 elle est de 95,1 %. Plus les masses des matières réagissantes sont voisines de l'égalité et plus l'utilisation du chlorure de sodium se complète, une quantité plus grande de NaCl passant à l'état de $NaHCO^3$; mais alors le degré d'utilisation de AzH^4HCO^3 diminue (c'est-à-dire qu'il reste plus de $NaHCO^3$ en solution).

La courbe P_1 IV caractérise des solutions saturées de $NaHCO^3$ et AzH^4HCO^3. Leur étude nous apprend : 1) comment il faut conduire le travail pour qu'une fois $NaHCO^3$ déposé, il reste une solution saturée de AzH^4HCO^3 ; 2) quelle est l'influence du rapport des quantités entre NaCl et AzH^4HCO^3 sur le degré de l'utilisation du sodium et de l'ammoniaque.

Remarquons tout d'abord qu'avec un grand écart dans les quantités absolues de NaCl et AzH^4HCO^3 dans une même quantité d'eau, le rapport moléculaire varie très lentement (en partant de P_1 $AzH^3 = 1$) en passant par les valeurs 1,08 — 1,06 — 1,04 — 1,02 — 0,97. Alors que ces différences n'ont que peu d'influence sur le degré d'utilisation du sodium, elles ont une action notable sur l'utilisation de AzH^3. Sur cette courbe entre les n°s 5 et 6 se trouve un point (intersection de la projection horizontale P_1 IV avec l'axe AzH^4Cl) pour lequel nous trouvons par interpolation : $NaHCO^3 = 1,14$ et $AzH^4Cl = 4,57$ en molécules grammes pour 1 000 grammes d'eau. Ici les deux coefficients U_{Na} et U_{AzH^4} sont égaux à 75 %.

Sur la courbe P_1 IV en partant de P_1, U_{Na} et U_{AzH^4} décroissent. A partir du point où ces deux coefficients sont égaux à 75 % les solutions perdent leur importance pratique. Ces coefficients de 75 % sont obtenus par double échange en partant de 267 grammes NaCl et 361 grammes AzH^4HCO^3 pour 1 000 grammes d'eau.

En considérant le dernier tableau nous remarquons que U_{Na}, c'est-à-dire le pourcentage de la quantité totale de sel employé, transformé en bicarbonate solide, varie régulièrement de IV à P_1 ; de son maximum en P_1 il va en diminuant successivement sur la courbe P_1 P_2. Cette diminution peut se suivre encore plus loin sur la courbe P_2I (solutions saturées avec $NaHCO^3$ et NaCl et à teneur variable en AzH^4Cl).

U_{AzH^4} varie du point IV (à partir de 0) successivement sur les courbes IV P_1, P_1 P_2 et plus loin sur la courbe P_2 I (à la limite %). La courbe P_2 I n'a d'ailleurs pas d'importance pratique.

Le point P_1 nous indique quelle est à une température donnée l'utilisation maxima du sel marin. Quoique les valeurs de U_{Na} soient presque les mêmes sur les deux courbes au voisinage de P_1, les valeurs de U_{AzH^4} sont différentes.

Le sel marin est dans la fabrication de la soude une matière bon marché, aussi une utilisation un peu meilleure ou plus faible n'a pas d'influence très marquée sur les frais de production. Par contre, l'ammoniaque est un produit coûteux proportionnellement ; elle sera régénérée, mais chaque fois avec un peu de perte. Il y a donc intérêt dans cette fabrication à obtenir une utilisation aussi complète que possible de l'ammoniaque. Prenons deux solutions avec presque le même coefficient U_{Na} ; n° 2 sur la courbe P_2 P_1 et n° 6 sur P_1 IV. Dans le premier cas 90,5 % du carbonate AzH^4HCO^3 sont utilisés pour la précipitation de $NaHCO^3$ à l'état solide, dans le second 68,6 %. A ce point de vue, il est plus avantageux de se tenir sur la courbe P_1 P_2, c'est-à-dire de travailler avec un grand excès de sel marin. Cette circonstance a été empiriquement remarquée depuis longtemps. L'addition de sel frais dans l'appareil de préci-

pitation a été recommandée par Solvay et par d'autres comme Schreib [1]. Mais il paraît que les fabriques sont revenues de cette manière de faire [2]. Je pourrai faire remarquer à ce sujet que des excès non déterminés de sel dans la solution déplacent une partie de AzH^4Cl ; à la limite nous nous approchons du point P_2. Par une calcination subséquente $NaHCO^3$ réagit par double échange avec AzH^4Cl et il se forme une quantité correspondante de NaCl, c'est-à-dire que nous obtenons de la soude de valeur moindre. Avec un contrôle sûr et des additions déterminées on évite la possibilité d'une précipitation de chlorure d'ammonium.

Si, par contre, c'était le sel le matériel coûteux et l'ammoniaque le produit bon marché nous aurions des raisons pour nous tenir sur la courbe P_1 IV, c'est-à-dire d'obtenir une solution saturée avec AzH^4HCO^3. Quand nous parlons de solutions saturées de chlorure ou de bicarbonate d'ammonium nous nous plaçons au point de vue pratique de solutions *presque saturées*, car nous ne pouvons dépasser le point où la précipitation commence.

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des solutions saturées avec deux sels, c'est-à-dire étudié les circonstances dans lesquelles la précipitation du sel $NaHCO^3$ se produit, la liqueur renfermant outre $NaHCO^3$ des sels ammoniacaux, chlorure et bicarbonate à saturation. Dans les usines les solutions ammoniacales saturées de chlorure de sodium sont carbonatées, ces solutions sont saturées de $NaHCO^3$. Notre étude serait incomplète si nous laissions ce cas hors d'attention. De telles solutions sont caractérisées par la grande surface P_1 P_2 I IV. Naturellement les combinaisons les plus diverses sont possibles. Je restreindrai ici mes recherches au point de vue purement pratique en étudiant quelques cas de solutions ammoniacales saturées de sel marin.

Je pourrai tout d'abord renvoyer aux recherches techniques de Schreib [3]. L'auteur envoya du gaz carbonique dans une solution ammoniacale saturée de sel marin et voici ses résultats.

TABLEAU IX

Numéros	Degré Bé	Solution originale, grammes par litre		Degré de transformation
		AzH^3	NaCl	
4	19,1	59	279	62,5
7	18,9	66	273	63,1
9	18,4	72	272	67,8
10	17,4	89	258	73,6
11	14,4	115	243	73,6
12	13,4	132	235	62,0

Les expériences qui suivent ont été effectuées par Schreib avec des solutions étendues qui, au point de vue de la teneur en ammoniaque, correspondent aux nombres du tableau précédent.

N° 8	contient	68 gr. AzH^3,	274 gr. NaCl	: degré de transformation		67,6
» 4* 15°8 Bé	»	59	» 229	»	»	69,1
» 8* 13,6 »	»	68	» 205	»	»	70,3
» 9* 14,8 »	»	72	» 226	»	»	70,5

J'ai recalculé tous les nombres pour 1 000 grammes d'eau, ce qui donne :

TABLEAU X

Numéros	Densité	Pour 1 000 grammes H^2O		Numéros	Densité	Pour 1 000 grammes H^2O	
		AzH^3	NaCl			AzH^3	NaCl
4	1,153	72,4	336	12	1,102	179	320
7	1,151	81,3	336	4*	1,124	70,5	273
9	1,146	89,6	340	8*	1,105	81,7	246
10	1,137	112,6	326	9*	1,114	88,2	265
11	1,112	152,5	320				

(1) *Zeits. ang. Chem.*, **1888**, 283.
(2) Bradburn. — *Zeits. ang. Chem.*, **1888** ; Lunge. — *Sodaindustrie*, III, 52 ; Sorel. — *La grande industrie chimique minérale*, **1904**, 477. Dans ce dernier ouvrage se trouve pour la première fois mentionnée la raison du mode opératoire suivi.
(3) Le degré de transformation de Schreib est identique à celui que j'ai trouvé pour U_{Na}.

En comparant ces nombres avec ceux de notre tableau VIII nous voyons que nous sommes en présence de solutions saturées dans les n°s 8* et 9*. Les trois premiers cas se trouvent entre les n°s 3 et 4 sur ma courbe P_1 IV ; en nombres ronds on a alors : $U_{Na} = 76,5$ % et $U_{AzH^4} = 80$ %. Pour le n° 8* nous trouvons par interpolation : $U_{Na} = 74$ % et $U_{AzH^4} = 72$ % ; avec le n° 9* les points U_{Na} et U_{AzH^4} tombent ensemble avec la valeur 75 %. Il est clair que dans toutes les expériences de Schreib, la carbonatation n'a pas été complète, autrement dit que tout l'alcali n'a pas été transformé en $RHCO^3$. Pour nous; ce sont les cas n°s 4, 7 et 9 qui sont importants. Ces solutions, comme Schreib et d'autres l'ont montré, sont en relation étroite avec la pratique industrielle. J'ai, du reste, étudié ce cas directement. Des quantités pesées de NaCl, AzH^4, HCO^3 et H^2O ont été agitées dans des vases fermés pendant plusieurs heures, dans un thermostat maintenu à 15°. Comme tout le chlore de NaCl et l'ammoniac de AzH^4HCO^3 sont passés en solution dans les trois cas, nous concluons que le double échange a été jusqu'à sa fin. Il s'en suit alors que ces solutions ne sont saturées ni en AzH^4Cl ni en AzH^4HCO^3. J'ai trouvé

TABLEAU XI

Nos	Pris sur 1 000 grammes H^2O		Les solutions contiennent									U_{Na} %	U_{AzH^4} %
			D.	Equivalents-grammes par litre				Equivalents-grammes pour 1 000 grammes H^2O					
	NaCl	AzH^4HCO^3/AzH^3		HCO^3	Cl	Na	AzH^4	HCO^3	Cl	Na	AzH^4		
4	336	332/72,4	1,120	0,50	4,74	1,78	3,46	0,62	5,79	2,17	4,23	62,5	85,6
7	336	377/81,3	1,115	0,64	4,65	1,47	3,82	0,79	5,75	1,81	4,73	68,5	83,3
9	340	416/89,6	1,113	0,77	4,67	1,25	4,19	0,96	5,85	1,56	5,25	73,4	81,7

C'est donc seulement pour le n° 4 que la détermination du degré de transformation est juste. Dans le tableau suivant les résultats analytiques ont été recalculés sur les sels correspondants.

TABLEAU XII

Numéros	Molécules-grammes dans 1 000 grammes H^2O			Molécules-grammes dans 1 litre de solution		
	$NaHCO^3$	NaCl	AzH^4Cl	$NaHCO^3$	NaCl	AzH^4Cl
4	0,50	1,28	3,46	0,61	1,56	4,23
7	0,64	0,83	3,82	0,79	1,02	4,73
9	0,77	0,48	4,16	0,98	0,60	5,21

Pendant que nous déterminons la situation de ces solutions sur la projection horizontale de notre surface P_1 P_2 I IV (*fig.* 3) nous trouvons que les points marqués avec des étoiles se trouvent sur une courbe presque parallèle à P_1 P_2. La solution n° 4 est sans intérêt au point de vue pratique. La portion importante est seulement la portion hachurée du champ P_1 P_2 I IV. Plus nous nous approchons de la courbe P_1 IV, plus l'utilisation du sel marin est complète ; plus nous nous approchons de la courbe P_1P_2, plus l'utilisation de l'ammoniaque est complète. Je n'ai pas en vue de pousser plus loin l'étude du champ que je me suis limité [1]. Ceci est l'affaire des praticiens qui peuvent trouver dans le chemin indiqué le moyen d'étudier les cas qui les intéressent.

Nous allons passer maintenant à l'examen de l'influence de la température. En groupant les nombres obtenus pour 0 et 15° et ceux que l'on a extrapolé graphiquement pour 30° nous avons pour les solutions n° 1 (point P_1)

	0°	15°	30°
U_{Na}	73,6 %	78,8 %	83,4 %
U_{AzH^4}	48,0 »	85,1 »	84,1 »

(1) Pourtant il est à remarquer que dans mon travail tous les éléments sont présents pour l'établissement des tableaux donnant les valeurs de U_{Na} et U_{AzH^4} pour les différents rapports entre NaCl et AzH^4HCO^3, AzH^3.

La production en bicarbonate de sodium augmente donc avec la température ; la consommation en ammoniaque décroît. Comme on l'a vu plus haut à une température de 32° la constitution de la solution change, de telle sorte que la teneur en chlorure de sodium disparaît. A 32° nous avons :

$$U_{Na} = U_{AzH^4} = 84\ \%$$

Comme, plus loin, U_{Na} diminue, il y a donc entre 30° et 35° un optimum de température pour la production du bicarbonate de sodium. En d'autres termes, le point de transformation le plus haut dans notre réaction est de 84 % ; on peut donc à 32° précipiter 84 % du sel employé sous forme de bicarbonate $NaHCO^3$.

A partir de 32° commencent à se produire des solutions saturées seulement de $NaHCO^3$ et AzH^4Cl. Il est vraisemblable que pour ces solutions il y a un optimum de température. Ceci dépend des rapports des solubilités. En prenant pour la solubilité totale les nombres de la solubilité séparée des sels, nous trouvons :

$$U_{Na} = 81,6\ \%$$

ce qui confirme l'optimum de température.

Pour les solutions n° 2 (Point P_2) nous avons :

	0°	15°	
U_{Na}	34,6 %	43,4 %	50,8 %
U_{AzH^4}	91,6 »	95,1 »	94,1 »

Donc pour ces solutions (et principalement pour toute la courbe P_1 P_2) la production de bicarbonate de sodium augmente ; par contre, l'utilisation de l'ammoniac décroît.

Sur la *fig.* 5 nous voyons que les surfaces P_1 P_2 I, IV utilisables pour nous se développent avec l'ascension de la température ; le déplacement des courbes P_1 IV et P_1 P_2 entraîne la possibilité d'une utilisation complète du sel. Naturellement ces conclusions n'ont de valeur que lorsque la réaction et la séparation du bicarbonate solide du liquide ont lieu à la même température. La solution qui n'est pas saturée à 30° de AzH^4HCO^3 et AzH^4Cl peut à 15°-20° être sursaturée. En choisissant convenablement les rapports des corps réagissant on peut prendre en considération la température la moins élevée utilisable (température du dépôt ou de la filtration).

Dans la pratique industrielle on carbonate les solutions ordinairement aux environs de 30° (c'est à cette température qu'a lieu la réaction principale), par ce moyen la précipitation du bicarbonate de sodium n'a pas lieu en masses boueuses, difficiles à filtrer, mais bien sous forme de gros grains cristallins (1). Par contre, on peut plus tard, quand la précipitation principale est terminée, refroidir plus puissamment. Dans certains cas le dépôt et la filtration s'effectuent à 15-20°. *Toutes nos données pour* 15° *sont donc utilisables directement pour la pratique.*

Théoriquement il est possible à 15-20° de précipiter 79 à 80 % du sel sous forme de $NaHCO^3$ (Point P_1). Naturellement le degré pratique réalisable sera moindre, mais on peut toujours arriver à 75 %. En prenant en considération la perte par lavage du bicarbonate, on acceptera pratiquement un rendement de 70 %.

La transformation théorique indique à la température ordinaire une transformation de 138 parties de NaCl en 100 parties de Na^2CO^3 ; pratiquement (avec un rendement de 75 %) la consommation de sel est de 158 parties. Le plus grand nombre des usines emploie, en moyenne, 200 parties, fréquemment même 210-220 parties de NaCl pour 100 parties de Na^2CO^3. Seulement avec un contrôle certain du procédé et des rapports rigoureux des matériaux réagissant on peut conduire le travail d'une manière plus économique. J'ai montré encore que la meilleure utilisation possible du sel n'est pas le seul (et souvent pas le plus important) facteur qui détermine la rémunération du procédé. Au point de vue purement chimique (le procédé Solvay) n'est pas la meilleure forme (carbonatation d'une solution ammoniacale de sel) du procédé de la soude à l'ammoniaque. Il serait plus rationnel d'introduire ensemble le sel sous forme solide ou en solution dans le bicarbonate d'ammonium (plus tard le procédé Schlœsing).

---

(1) Lunge. — *Handbuch der Sodaindustrie*, III, 68. Voir aussi E. Sorel, *loc. cit.*, 500 et 501.

SUR L'OR CONTENU DANS L'EAU DE LA MER

Par **M. P. De Wilde.**

Professeur honoraire de l'Université de Bruxelles.

Origine de l'or marin. — Dans le cours des siècles, les agents atmosphériques, la pesanteur, le frottement des glaciers, etc., ont arraché des portions importantes aux roches qui forment les montagnes ; celles-ci continuent à diminuer en hauteur et en volume et leurs détritus, entraînés par les cours d'eau, entrechoqués dans leur marche descendante, ont subi une trituration qui les a transformés en une pulpe et en sable plus ou moins fin qui se sont déposés dans les plaines, où ils ont formé les terrains sédimentaires recouvrant la majeure partie de la surface solide du globe terrestre. Une notable quantité de ces débris a été entraînée vers les mers. Ces phénomènes persistent encore de nos jours.

Parmi les roches ainsi pulvérisées et transportées par les cours d'eau, il en est un grand nombre qui contiennent, en très minime quantité à la vérité, des parcelles d'or natif, quelquefois visibles à l'œil nu et renfermant habituellement une certaine quantité d'argent allié. Au nombre de ces roches citons le quartz aurifère, certains granits, diorites, serpentines et micaschistes, ainsi que les pyrites ordinaires, cuivreuses ou arsénicales, certaines blendes et galènes, etc.

Il n'y a donc rien d'étonnant que dans les alluvions appelées *placers*, que dans le sable d'un grand nombre de cours d'eau on trouve des pépites ou des paillettes d'or plus ou moins volumineuses, d'où on peut les isoler par lavage, en faisant au besoin intervenir l'amalgamation. Ces méthodes d'extraction sont fréquemment employées.

Mais en dehors des particules de cet *or lourd* (*coarse gold* des Anglais) qui, à raison de leur volume et de leur forte densité, n'arrivent pas jusqu'à la mer, il y a à tenir compte d'une variété d'or, appelé *or flottant* (*floating gold* des Anglais) extrêmement divisé, non amalgamable, que les cours d'eaux amènent facilement jusqu'à l'Océan. C'est aussi cet or flottant qui constitue environ le tiers de l'or extrait au Transvaal, en soumettant à la cyanuration les déchets de l'amalgamation (*tailings*, *slimes*) dans lesquels cette variété s'est accumulée. Cet or peut être dans un tel état de division qu'il reste en suspension dans l'eau durant plusieurs jours. Rien d'étonnant que la désagrégation naturelle des roches aurifères produise aussi de l'or flottant qui, dans l'espace et le temps, s'est accumulé dans l'eau de la mer en quantités non négligeables, comme nous verrons plus loin.

Solubilisation de l'argent et de l'or dans l'eau de mer. — On sait depuis longtemps qu'une dissolution de sel marin attaque légèrement et à la longue l'argent métallique et le transforme en chlorure qui reste dissous dans l'eau salée. Dès que ce fait a été connu, on devait s'attendre à rencontrer de minimes quantités de composés d'argent dans l'eau de la mer. Déjà, en 1787 et 1799, le chimiste français, Proust, signale leur présence. Plus tard, en 1850, les recherches de Malaguti, Durocher et Sarzeaud démontraient que 100 litres d'eau de mer contenaient en moyenne 1 milligramme d'argent. En outre, ils signalent la présence de ce métal dans les *Fucus serratus* et *ceramoïdes* qui croissent au sein de la mer ([1]).

La présence de l'or est signalée notablement plus tard. Suivant une communication, lue en 1866, par le prof. H. Wurtz, de New-York, devant l'*Amer. Assoc. Avanc. of Scienc.*, ce serait le prof. Sterry Hunt, de l'Université Harvard, qui, le premier, aurait affirmé que l'eau de mer renferme probablement de l'or en dissolutiou.

Quelques années après, en 1872, le chimiste anglais, M. E. Sonstadt, de Cheshunt, Herts., démontra la présence de très minimes quantités d'or dans l'eau de mer puisée dans la Ramsay Bay de l'île de Man ([2]). La quantité d'or dosée était toujours inférieure à 1 grain (64 milligrammes) par tonne d'eau.

En juillet 1894, M. E. C. C. Stanford, président de la *Soc. chem. industry*, dans un discours prononcé à la réunion annuelle de cette Société, dit que « la présence de l'or (dans l'eau de la mer) n'a pas été démontrée d'une manière satisfaisante ([3]) ». Le doute jeté sur l'exactitude du travail de M. Sonstadt engage le prof. A. Liversidge, de l'Université de Sydney (Australie), à rechercher la présence de l'or dans l'eau de mer des côtes de la Nouvelle Galles du Sud ([4]). Le

(1) *Ann. ch. phys.*, 3, t. XXVIII, p. 129.
(2) *Chem. news.*, **1872**, t. XXVI, p. 159.
(3) *Journ. soc. chem. ind.*, **1894**, p. 697.
(4) *Journ. and Proceedings. R. Soc. of. N. S. Wales*, t. XXIX, **1895**, p. 335.

résultat de ses recherches l'amène à la conclusion que dans les eaux qu'il a analysées, par des méthodes qui diffèrent de celles de Sonstadt, il trouve par tonne d'eau 1/2 à 1 grain d'or (32 à 64 milligrammes).

Postérieurement, M. Liversidge a démontré la présence de l'or dans la sylvine, le sel gemme et autres dépôts salins similaires, dans les eaux mères des marais salants et des sources salées, dans les plantes marines (*varechs*), les écailles d'huîtres, etc. Le sel gemme contient de 1 à 2 grains d'or par tonne ; les cendres de Varechs et les eaux mères ont donné jusqu'à 14 à 15 grains par tonne (0,896 gr. à 1,280 gr.) (1).

En 1884, M. Pack, essayeur de la monnaie de San-Francisco, trouve dans l'eau de la baie de cette ville au plus 1/2 grain d'or ; ce qui confirme les dires de Sonstadt et de Liversidge. Pack admet que l'or est combiné au brome ou à l'iode (2).

Quel est le mécanisme de la solubilisation de l'or natif flottant amené par les fleuves à la mer ? Les avis sont partagés, T. Egleston admet l'intervention d'une action chimique lente de la part des faibles quantités de bromures et iodures alcalins contenus dans l'eau de mer (3), tandis que M. E. Sonstadt (4), qui admet dans cette eau l'existence de l'iodate de calcium, est d'avis que celui-ci, par des actions réductrices, peut mettre en liberté de l'iode capable d'agir comme dissolvant de l'or et producteur d'iodure d'or.

Que l'or existe dans la mer en combinaison avec les éléments halogènes, c'est fort probable. Mais on ne doit pas perdre de vue que ces combinaisons sont très peu stables et facilement réductibles par les matières organiques, si abondamment déversées dans la mer par les grands fleuves. Il est fort probable que cette réduction donne lieu à de l'*or colloïdal* qui, d'ailleurs, peut se retransformer en composés halogénés. Notons en passant que des travaux récents ont démontré que la *forme colloïdale* est due à de la matière solide extrêmement divisée (5).

L'opinion de M. Liversidge est que l'or se trouve en combinaison avec les halogènes.

Indication et dosage de l'or. — Nous décrirons ici sommairement les procédés de MM. Sonstadt et Liversidge et celui que nous avons trouvé.

Premier procédé Sonstadt. — On verse dans une capsule en porcelaine, *chimiquement propre* (le mieux une capsule neuve), 150 à 200 centimètres cubes d'eau de mer, dans laquelle on dissout 2 à 3 décigrammes de sulfate ferreux pur ; on acidule avec 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique. On laisse reposer le liquide durant plusieurs heures (toute une nuit par exemple), puis on chauffe sur une petite flamme sans porter jusqu'à l'ébullition. Il se forme contre les parois de la capsule une pellicule luisante d'hydrate ferrique. On continue à chauffer aussi longtemps que la pellicule augmente en étendue et en lustre, de manière à évaporer la moitié du liquide, mais sans porter à l'ébullition. Puis on décante le liquide et on rince à l'eau distillée la pellicule. Ensuite on verse sur celle-ci environ 50 centimètres cubes d'eau de chlore concentrée, et on attend 2-3 heures. Après on évapore l'eau de chlore à quelques gouttes près. On ajoute ensuite 1 goutte d'acide chlorhydrique étendu ; on recueille le liquide, qui est presque incolore, dans un tube à essai, et on ajoute quelques gouttes d'une dissolution de chlorure stanneux. Après quelques minutes il se produit une teinte bleuâtre ou pourprée. En produisant avec une dissolution étendue de chlorure aurique titrée et le chlorure stanneux une dissolution de teinte d'intensité égale, on a une idée de la quantité d'or que l'eau de mer renferme.

En opérant sur une plus grande quantité d'eau de mer, la pellicule peut être desséchée dans un creuset en porcelaine avec addition de plomb précipité. On peut coupeller le mélange et obtenir un bouton d'or visible, mais trop petit pour pouvoir être pesé.

Deuxième procédé. — Dans 1/2 à 1 litre d'eau de mer on ajoute du chlorure de baryum en quantité suffisante pour précipiter à l'état d'aurate de baryum *un* grain (64 milligrammes) d'or. Le dépôt prend un ou deux jours. Ce précipité recueilli, lavé, séché et mélangé avec du borax et du plomb, est scorifié. On obtient un culot métallique qu'on coupelle. Il reste un petit bouton blanc jaunâtre d'or allié à l'argent. Cette méthode est moins rapide que la première. M. Sonstadt exprime l'opinion qu'elle pourrait peut-être réussir en grand, en opérant dans de vastes citernes où l'on accumulerait le précipité aurifère de plusieurs opérations successives.

Troisième procédé. — On introduit 1 litre d'eau de mer, dans un flacon bouché à l'émeri, avec quelques grammes de sulfate ferreux ; après 2 ou 3 jours de repos on ajoute quelques gouttes d'une dissolution de chlorure stanneux, puis une quantité de chlorure mercurique suffisante pour obtenir la mise en liberté d'une partie du mercure.

Le précipité produit par le sulfate de fer et le chlorure stanneux ne renferme jamais qu'une petite fraction de l'or présent, mais par l'addition de chlorure mercurique, le chlorure stanneux

(1) *Journ. soc. chem. ind.*, **1897**, p. 242.
(2) *Rev. scient.*, **1899**, I, p. 381.
(3) *Encyc. chim.*, t. III, 16e cahier, p. 43.
(4) *Loc. cit.*
(5) *Journ. chim. phys. Genève*, t. II, p. 601, et t. III, p. 50.

provoque la mise en liberté d'une partie du mercure qui, en se précipitant, entraîne avec lui l'or et l'argent sous forme d'amalgame. On peut se passer de l'intervention du sulfate ferreux en augmentant la dose de chlorure stanneux, car celui-ci s'oxyde si rapidement dans l'eau de mer qu'il y a danger de redissolution de l'or par les traces d'iode libre présentes.

Le précipité obtenu, à l'exclusion du sulfate ferreux, est traité et essayé comme à l'ordinaire ; mais la coupellation est très difficile à cause de l'excès d'oxyde d'étain qui s'est formé.

Tous les essais de M. Sonstadt ont été exécutés avec des réactifs purs ; comme contrôle, les mêmes essais ont été répétés sur l'eau de pluie. Dans ce dernier cas les résultats ont toujours été négatifs.

Expériences de M. Liversidge. — Onze essais exécutés sur 200 centimètres cubes d'eau de mer puisée à Cogée (N. S. W.), en suivant le premier procédé Sonstadt, ont donné un résultat négatif. En opérant sur 600 centimètres cubes on obtient au bout d'un certain temps une teinte améthyste. En général, on obtient par le chlorure stanneux un précipité blanc ou gris qui, au bout de quelques jours, devient pourpre ou couleur ardoise.

M. Liversidge dit qu'en ajoutant à l'eau de mer du trichlorure d'or et en opérant sur 200 centimètres cubes, suivant le premier procédé Sonstadt, on arrive, après plusieurs jours de contact, à déceler un grain d'or dans une tonne d'eau. Il cite plusieurs expériences douteuses où le précipité obtenu a donné de l'or par coupellation.

Avec le deuxième procédé de Sonstadt, M. Liversidge n'a obtenu que des résultats négatifs.

Avec le troisième procédé du même auteur, qu'il modifie en traitant l'eau de mer uniquement par le bichlorure de mercure, puis en précipitant par l'hydrogène sulfuré, M. Liversidge a obtenu de bons résultats.

Dans ses recherches, M. Liversidge a opéré sur des eaux puisées les unes au nord, les autres au sud de Sydney.

Premier procédé de M. Liversidge. — Celui-ci est aussi basé sur l'action réductrice du sulfate ferreux sur les composés d'or. On ajoute, par exemple, à 45 litres d'eau de mer 1 1/2 gr. à 5 grammes de sulfate ferreux. Par exposition à l'air, il se forme un précipité d'hydrate ferrique qu'on recueille, qu'on traite par scorification et coupellation ; on obtient un bouton d'or pouvant être pesé.

Deuxième procédé de M. Liversidge. — 2000 centimètres cubes d'eau de mer sont additionnés de 1 gramme d'acétate de plomb, puis on ajoute une petite feuille de zinc. Au bout de plusieurs heures tout le plomb est précipité à la surface de la feuille de zinc ; il contient tout l'or qui peut être isolé par coupellation et pesé.

De l'ensemble de ses recherches, M. Liversidge conclut que l'eau de mer des environs de Sydney renferme 1/2 à 1 grain d'or par tonne (32 à 64 milligrammes). A ce taux, dit le même auteur, un cube d'eau de mer de 1 mille de côté (1 609 mètres) renfermerait 130 ou 260 tonnes d'or (1 tonne = 1 015 kilos) et à raison de 1 grain à la tonne, l'ensemble des mers, d'une capacité estimée à 400 000 000 de milles cubes, contiendrait plus de 100 000 000 000 tonnes d'or [1]. Admettons que cette énorme quantité doive être divisée par 100 pour exprimer la réalité, il resterait encore 1 000 000 000 de tonnes d'or disponibles d'une valeur de :

$$3437 \text{ fr.} \times 1015 \times 1\,000\,000\,000 = 3\,488\,555\,000\,000\,000 \text{ fr.}$$

N'est-ce pas le moment de citer les lignes suivantes écrites par M. de Foville, ancien directeur de la Monnaie de Paris : « On a démontré que tout l'or extrait du sol des continents depuis le commencement de l'histoire ne formerait pas un cube de plus de 10 mètres de côté ; et cependant de quel poids cette petite masse de métal jaune n'a-t-elle pas pesé sur les destinées humaines. »

Cette petite masse pèserait 19 290 000 kilogrammes, et vaudrait :

$$19\,290\,000 \times 3437 \text{ fr.} = 66\,299\,730\,000 \text{ fr.}$$

Cette énorme somme de plus de 66 milliards ne représente cependant que 1/126 de la somme colossale citée plus haut.

Procédé de l'auteur. — J'ai trouvé qu'en traitant une tonne d'eau de mer par 4 à 5 centimètres cubes d'une solution acide et concentrée de chlorure stanneux (sel d'étain) on transforme tout l'or qu'elle contient en ce composé depuis longtemps connu sous le nom de *Pourpre de Cassius*, renfermant de l'or, de l'étain et de l'oxygène. Ce composé possède à un haut degré la propriété de se fixer énergiquement et en quantités considérables sur un grand nombre de corps poreux, gélatineux ou floconneux, et particulièrement sur l'hydrate de magnésium, qu'on développe si facilement dans l'eau de mer en y versant un lait de chaux. L'hydrate de magnésium, ainsi libéré, fixe instantanément le pourpre de Cassius et gagne rapidement le fond du vase.

---

(1) *Jour. et Proc. R. Soc. N. S. Wales*, t. XXIX, **1895**, p. 335.

Cet hydrate est apte à fixer de nouvelles quantités de pourpre, développées dans de nouvelles portions d'eau de mer et ainsi de suite. A mesure que l'hydrate s'enrichit en pourpre sa coloration vire vers le brun. En opérant avec du pourpre préparé directement avec le trichlorure d'or, je suis arrivé à charger de l'hydrate de magnésium jusqu'à contenir 15,5 % d'or. Il était d'un brun foncé.

On peut assimiler l'action des corps poreux et floconneux sur le pourpre de Cassius à celle que les mordants exercent sur les matières colorantes,

Si l'on ajoute à l'eau de mer un excès de chlorure stanneux, celui-ci donne naissance à de l'*hydrate stanneux* insoluble quand on ajoute le lait de chaux. Cet hydrate reste en mélange intime avec l'hydrate de magnésium qui se développe en même temps. Ce mélange possède, comme le chlorure stanneux, la propriété de transformer les sels auriques en pourpre de Cassius, qui reste intimement fixé sur le mélange des deux hydrates. Un tel mélange peut servir à dépouiller de leur or des quantités répétées d'eau de mer.

L'hydrate de magnésium chargé de pourpre possède la propriété précieuse de se laisser dépouiller de ce dernier, avec une grande facilité, par des dissolutions très étendues de cyanure de potassium (1/2 pour mille). En même temps l'hydrate de magnésium reprend sa couleur blanche primitive.

On peut extraire l'or du liquide qui contient le cyanure d'or dissous dans le cyanure de potassium en excès, par les méthodes connues : par le zinc (Mac-Arthur et Forrest), par le couple zinc-plomb (Betty), par l'électrolyse (Siemens), ou par les sels cuivreux (De Wilde).

En expérimentant suivant ce procédé, j'ai obtenu des résultats négatifs avec l'eau de mer puisée dans la Manche, à Granville, et dans la Méditerranée, près de Marseille. L'eau m'avait été expédiée dans des tonneaux en bois. Or, dans son mémoire sus-indiqué, M. Liversidge signale les mécomptes qu'il a éprouvés en se servant de vases en bois dans le transport de l'eau de mer. Il a nettement démontré que le bois fixe l'or, et il a retrouvé celui-ci dans les copeaux enlevés sur le côté interne des douves. Par contre, en opérant moi-même, aux Sables d'Olonne, sur l'eau de l'Océan Atlantique, j'ai pu déceler très nettement la présence de traces d'or. Il en a été de même en expérimentant sur l'*eau vierge* (25° Bé) et les *eaux mères* du Salin de Rassuen, près Marseille, qui m'avaient été expédiées en dames-jeanne neuves. Par contre, les résultats ont été négatifs avec l'eau de la mer du Nord, puisée sur la côte belge et expédiée dans des vases en verre. Mais qu'on veuille bien remarquer que la mer du Nord n'est pas traversée par de grands courants marins ; qu'elle est en général peu profonde, et que, plus qu'aucune autre mer, elle reçoit un énorme apport de matières organiques pour les fleuves qui y ont leur embouchure. Nous avons déjà signalé plus haut (page 670) le rôle que ces matières peuvent jouer dans la mise en liberté de l'or. En soumettant l'eau de la côte belge à l'essai avec les procédés de Sonstadt et Liversidge, je n'ai pas été plus heureux qu'avec le mien.

Toutefois, en ajoutant à cette eau du trichlorure d'or en quantité correspondante aux 32 milligrammes d'or pouvant être contenus dans une tonne d'eau de mer, suivant MM. Sonstadt, Liversidge et Pack, et, en appliquant mon procédé, j'ai retrouvé invariablement l'or avec des pertes insignifiantes. Il y a donc lieu de croire que mon procédé est irréprochable au point de vue scientifique. Il est très probable que l'eau de la mer du Nord ne se trouve pas dans les conditions voulues pour que l'or s'y maintienne en dissolution. Celui-ci serait libéré et entraîné vers le fond.

Extraction industrielle de l'or marin. — Ce qui précède démontre que la richesse de l'eau de mer en or est extrêmement variable suivant les endroits où se fait la prise d'essai. Néanmoins, nous devons constater à nouveau la concordance des résultats analytiques atteints par MM. Sonstadt, Liversidge et Pack, opérant respectivement en Europe, en Australie et en Amérique ; les trois auteurs admettent la présence possible de 1/2 à 1 grain d'or (32 à 64 milligrammes) par tonne d'eau, représentant une valeur de 11 à 22 centimes. En d'autres termes, et en supposant une extraction complète, il faudrait respectivement traiter 31 250 ou 15 625 tonnes d'eau pour obtenir un kilogramme d'or fin valant 3437 francs.

Ce problème est-il économiquement réalisable ?

M. Liversidge ne le croit pas (corr. part. 12 septembre 1901) ; M. E. Sonstadt pense que son deuxième procédé (voir page 670) pourrait peut-être recevoir une application industrielle.

Il est certain qu'on ne peut imaginer un minerai d'or plus pauvre que l'eau de mer. Mais celle ci possède aussi des qualités spéciales et précieuses qui n'appartiennent qu'à elle.

La quantité est illimitée et l'obtention d'une concession serait sans doute peu coûteuse. Plus de travail de mines et suppression des accidents et d'énormes dépenses en installations et en salaires. Nul besoin de broyage et de pulvérisation. En beaucoup d'endroits, possibilité de profiter des marées pour élever et mettre en mouvement l'eau de mer à traiter. En supposant qu'on soit forcé de recourir à des pompes, des norias et autres machines élévatoires, le calcul indique que pour monter à la hauteur de 4 mètres en 24 heures 32 000 mètres cubes d'eau, il suffirait d'une machine à vapeur de 30 chevaux consommant environ 1 000 kilogrammes de charbon.

Quel que soit le procédé d'extraction qu'on adopte, le problème consiste à isoler en une ou plusieurs opérations l'or dissous dans l'eau de mer. Certains inventeurs, se basant sur ce fait que les dépôts qui se forment sur les doublures des navires sont aurifères et argentifères, ont fait intervenir le courant électrique et ont imaginé des appareils plus ou moins compliqués, mais sans aucun succès.

Si l'on a recours à l'intervention des produits chimiques, il faut que ceux-ci soient d'un prix peu élevé ou s'ils sont chers il faut que la quantité à employer soit très faible.

Ainsi le procédé analytique de Liversidge indiqué plus haut (page 670) serait excellent si l'acétate de plomb et le zinc ne coûtaient pas si cher ; même en partant d'eau de mer contenant 64 milligrammes d'or par tonne, l'extraction d'un kilogramme du métal précieux exigerait l'emploi de 7 1/2 tonnes d'acétate, ce qui, sans compter le zinc, représente une dépense notablement supérieure à la valeur de l'or à extraire.

Parmi les inventeurs qui ont tenu compte de la dépense en produits chimiques, nous devons citer M. John Fr. Duke à Down, Kent, Angleterre. Dans sa première patente anglaise n° 12 610, 1899, l'inventeur propose de réduire à l'état métallique et de précipiter l'or marin au moyen du carbonate de chaux (craie) ou d'autres terres calcaires ou aluminiques, qu'il emploie à raison de 1 livre par tonne d'eau. L'inventeur veut opérer dans des bassins creusés au bord de la mer, où l'eau entre à haute marée et où elle se mélange intimement avec le carbonate de chaux. Après quelques heures de séjour, le dépôt étant fait, l'eau limpide surnageante, privée de son or, est évacuée à marée basse pour être remplacée à haute marée par de nouvelles quantités et ainsi de suite. M. Duke admet que, dans ces conditions, le carbonate de chaux décompose les sels haloïdes de l'or et libère le métal jaune qui reste en mélange avec la craie au fond du bassin. On enlèverait de temps en temps ce dépôt pour en extraire l'or par fusion avec un fondant approprié ou par dissolution de la craie dans l'acide chlorhydrique. A la patente est annexé un dessin représentant les bassins sus-mentionnés. Ceux-ci sont disposés de façon à fonctionner automatiquement.

La copie imprimée de cette patente, que j'ai en mains, porte la mention « Seconde édition ». Il y a lieu de croire qu'elle a intéressé un nombreux public. En effet, si la craie exerce l'action décomposante indiquée par l'inventeur et si l'or était extrait du dépôt crayeux par cyanuration au lieu de l'être par fusion ou par un traitement acide, on ne pourrait imaginer un procédé plus économique, ni plus simple. Mais il faut croire que la craie ne possède pas les vertus que lui attribue l'inventeur puisque, le 8 décembre 1900, M. Duke dépose une « provisional specification » et le 9 septembre 1901 une « complète spécification » pour un nouveau procédé ; le 12 octobre 1901 la patente lui est accordée sous le n° 22 389.

Dans celle-ci, M. Duke dit qu'il a découvert que quelle que soit la forme sous laquelle l'or se trouve dans l'eau de la mer, ce métal est libéré de sa dissolution par les terres calciques, aluminiques ou autres composés ayant cette propriété, mais que seulement une partie de cet or est mécaniquement entraînée au fond, tandis que la majeure partie reste en suspension dans l'eau et qu'à cause de son extrême division il faudrait des semaines, peut-être des mois, pour obtenir le dépôt, même dans des conditions favorables.

L'inventeur propose l'emploi d'une matière, qui, tout en libérant l'or de sa dissolution, provoque son dépôt plus rapide. Il a découvert que l'hydrate d'aluminium convient très bien, puisqu'il est capable de libérer l'or contenu dans les composés auriques et qu'il exerce ensuite une action affinante (a « fining » action) sur la dissolution et provoque le dépôt régulier de l'or sur le fond du bassin. D'autres matières, telle que la silice gélatineuse, peuvent également être employées. Il semble que l'inventeur ait une préférence marquée pour les composés à constance gélatineuse.

En outre, au cours de ses expériences, l'auteur a découvert qu'il atteint un résultat beaucoup plus satisfaisant avec le précipité qu'il obtient en versant de l'ammoniaque dans un liquide formé de 100 litres d'eau ordinaire contenant en dissolution 700 grammes de sulfate d'aluminium et environ 300 grammes de chlorure stanneux (sel d'étain). Le précipité est recueilli et lavé. Ce précipité (l'auteur ne le dit pas) est un mélange d'hydrate d'aluminium $Al(OH)^3$ et d'hydrate stanneux $Sn(OH)^2$.

Une certaine quantité de ce mélange boueux (environ 1 livre ou 453 grammes par 100 gallons d'eau de mer = 454 litres) est placée dans une cuve dans laquelle on dirige l'eau, ce qui remue et répartit le mélange au sein du liquide. On laisse reposer de 2 à 8 heures pour obtenir le dépôt, puis on décante l'eau surnageante pour recommencer l'opération avec de nouvelles quantités d'eau de mer et ainsi de suite jusqu'à ce que le dépôt boueux soit suffisamment chargé d'or. Il est ensuite enlevé et fondu ou traité par les moyens et les procédés connus.

M. Duke prévoit aussi qu'on traite préalablement l'eau de mer avec une dissolution de chlorure stanneux, $SnCl^2$, puis avec de l'hydrate d'aluminium et il préfère même introduire dans la cuve le chlorure stanneux ou le réactif équivalent et l'hydrate d'aluminium avant l'admission de l'eau de mer. L'inventeur, chose curieuse, s'abstient d'expliquer l'action chimique du chlorure stan-

neux ou de l'hydrate stanneux qui est de provoquer la formation de pourpre de Cassius, qu'il ne nomme pas.

Dans le laps de temps qui sépare le dépôt de la « provisional spécification » de M. J. F. Duke (8 décembre 1900) et de la « complète spécification » (9 septembre 1901), alors que ce procédé patenté était encore secret, je déposais le 17 mai 1901 à Bruxelles la patente n° 156 558 pour un procédé visant l'extraction de l'or contenu dans l'eau de mer.

Ce procédé, déjà sommairement décrit plus haut (pages 670 et 672), consiste à verser dans l'eau de mer une dissolution chlorhydrique de chlorure stanneux, en quantité largement suffisante, pour transformer en pourpre de Cassius tout l'or contenu dans l'eau traitée.

On ajoute ensuite par tonne d'eau, en remuant, environ 1/2 kilogramme de chaux éteinte. Celle-ci d'après les travaux bien connus du prof. Th. Schlœsing de Paris (1) provoque la formation d'un précipité blanc floconneux d'hydrate de magnésium aux dépens du chlorure de magnésium contenu dans l'eau de mer.

Ce précipité fixe tout le pourpre de Cassius et se dépose *très rapidement*.

Il est apte à fixer le pourpre développée dans une nouvelle quantité d'eau de mer et ainsi de suite. Donc on peut obtenir de l'hydrate de magnésium renfermant de notables quantités d'or.

Si l'on emploie un excès de solution de chlorure stanneux, l'excédent est précipité par la chaux sous forme d'hydrate stanneux qui se dépose avec l'hydrate de magnésium. Ce mélange possède aussi la propriété de transformer en pourpre de Cassius tout l'or qui existe dans l'eau de mer. L'hydrate de magnésium fixe ce pourpre au fur et à mesure de sa formation et le dépôt est toujours rapide.

Quand, en suivant l'une ou l'autre variante, on a accumulé suffisamment d'or dans l'hydrate de magnésium, celui-ci est recueilli et lavé, puis soumis à la cyanuration avec une dissolution étendue de cyanure de potassium (500 grammes du cyanure alcalin par mètre cube d'eau ordinaire). La dissolution du pourpre de Cassius est rapide et l'hydrate de magnésium, de brun qu'il était, redevient blanc.

La dissolution qui contient le *cyanure double d'or et de potassium*, plus un excès de cyanure de potassium, est traitée par les moyens connus : soit par le zinc, soit par l'électrolyse, soit par une dissolution de chlorure cuivreux dans le sel marin, comme je l'ai proposé dès 1895. Par ce procédé on précipite la *totalité* de l'or dissous sous forme d'un mélange de cyanure cuivreux (CuCy) et de cyanure aureux (AuCy), absolument insoluble, d'où il est très facile d'extraire l'or par calcination et en dissolvant l'oxyde cuivrique formé dans un acide. L'or reste comme résidu. Ce procédé est tellement exact que M. le Dr Julius Lœvy, très compétent en la matière, l'a jadis recommandé comme moyen *analytique*.

Il n'est pas douteux que le procédé, qui vient d'être décrit sommairement, échouerait si l'eau de la mer sur laquelle on opère est absolument trop pauvre en or. Nous avons déjà dit qu'avec une teneur de 32 à 64 milligrammes d'or à la tonne il fallait mettre en mouvement et élever à la hauteur de 4 mètres, respectivement 31 250 ou 15 625 tonnes d'eau par 24 heures pour l'extraction d'un kilogramme d'or (voir page 671). Nous avons vu aussi qu'une machine à vapeur de 30 chevaux, exigeant la consommation journalière d'*une* tonne de houille, pouvait produire ce résultat. Il est certain que si l'industrie de l'or marin parvient à s'établir, elle aura à faire appel à la science de l'ingénieur.

Voici sommairement comment on peut comprendre les installations. Aux endroits où existe un courant marin et où l'analyse chimique indique que l'eau est suffisamment riche en or, on établirait sur quelque récif ou rocher ou sur un bâti en fer à jour un système de pompes ou de norias actionnées par l'électricité. Il y aurait donc une usine électrique dans le voisinage au bord de la mer. Un ou plusieurs conduits métalliques amèneraient l'eau dans un système de cuves où elle serait traitée par la dissolution acide de chlorure stanneux et la chaux éteinte. Pour débarrasser le mélange du précipité contenant l'or, on le ferait circuler dans des cuves de décantation, où serait appliqué le principe mis en pratique pour débarrasser les eaux calcaires des précipités qu'elles tiennent en suspension quand on les épure au moyen de la chaux éteinte et du carbonate de soude, avant de les employer à l'alimentation des générateurs à vapeur (Appareils Dervaux, Reisert, etc.).

Pour mieux nous faire comprendre, supposons une vaste cuve cylindrique ou carrée de 4 mètres de hauteur. Admettons que dans cette cuve soit placé verticalement un tube en bois ou en métal, ouvert aux deux extrémités, de 80 à 100 centimètres de diamètre, dépassant de 20 à 30 centimètres les bords supérieurs de la cuve et s'arrêtant en bas à environ 1 mètre au-dessus du fond de celle-ci.

Si nous supposons qu'on emplisse la cuve en versant le liquide contenant le précipité d'hy-

(1) Voir *Comptes rendus* et *Bull. Soc. Chim.*, Paris, de 1881 à 1886.

drate de magnésium chargé d'or dans le large tube, nous aurons un courant descendant dans ce dernier, tandis que le liquide trouble suivra la marche ascendante dans l'intérieur de la cuve et finira par déborder si on ne lui donne une issue au moyen de robinets placés un peu plus bas que le bord supérieur. Mais pendant cette marche ascendante qui sera relativement lente et calme eu égard aux dimensions du vase, l'hydrate de magnésium aura le temps de gagner le fond et ce sera de l'eau limpide, privée d'or, qui sortira par les robinets et qu'on dirigera vers la mer en aval dans le sens du courant marin.

Des robinets, placés au bas de la cuve, permettront de puiser à volonté une partie du dépôt boueux d'hydrate de magnésium, contenant le pourpre et un excès d'hydrate stanneux. Cette boue sera mélangée dans le large tube avec de nouvelles quantités d'eau de mer et ainsi de suite. Quand le dépôt sera jugé assez riche en or, il sera soutiré, passé au filtre-presse et lavé dans ce dernier même. Au besoin, dans le même filtre il pourra être soumis à la cyanuration pour en extraire l'or.

On conçoit aussi qu'avec le concours d'un système de conduits métalliques on aille puiser, au moyen de pompes installées au bord de la mer, de l'eau à une distance plus ou moins notable de la côte.

Les cuves de décantation, visées plus haut, sont extrêmement efficaces ; car dans un appareil que nous supposerons cubique et de 5 mètres de côté (soit une capacité de 125 mètres cubes) on pourrait passer en 24 heures plusieurs milliers de mètres cubes de liquide trouble.

J'ai vu fonctionner des appareils semblables, ayant pour but de séparer de l'eau, la craie qu'elle tenait en suspension. Le résultat était absolument parfait, bien que la craie se dépose beaucoup plus lentement que l'hydrate de magnésium.

Il n'est pas impossible qu'on en arriverait à installer tout l'outillage à bord de navires construits *ad hoc* et pouvant aller à la recherche des courants marins les plus riches en or. Le travail se limiterait aux jours suffisamment calmes.

On conçoit d'ailleurs la possibilité de fixer le pourpre de Cassius sur d'autres matières poreuses que l'hydrate de magnésium et non moins efficaces.

Récemment MM. Ciantar et Ciantar de Londres, ont fait breveter en Angleterre et ailleurs un procédé et un appareil pour l'extraction de l'or de l'eau de la mer et des eaux contenant ce métal (Brevet belge n° 181802 du 11 janvier 1905). Le procédé consiste à agiter mécaniquement et très énergiquement du mercure au sein de l'eau de mer, de façon à atteindre un état de division extrême du métal, pour lui donner l'occasion de saisir les atomes d'or qui se trouvent suspendus dans l'eau, de les en séparer et de laisser précipiter le mercure aurifère pour en extraire le métal précieux. On emploie une baratte d'une construction pas trop compliquée et figurée au brevet.

On a pu lire il y a quelques mois dans divers journaux qu'une importante Société anglaise était en voie de formation en vue d'extraire l'or de l'eau de la mer. On ajoutait que le célèbre chimiste Sir William Ramsay était le conseil scientifique de la nouvelle entreprise. D'après des renseignements que j'ai puisés, à une source des plus autorisées, les nouvelles publiées sont exactes. Je sais aussi que ladite Société ne prend pas de brevets et entend garder le secret de ses procédés.

L'intervention d'un chimiste, aussi distingué que Sir William Ramsay, dans la mise en œuvre d'une industrie aussi extraordinaire, m'a déterminé à publier le présent travail. Je termine en disant que ma conviction est que *partout où l'on pourra disposer en abondance d'eau de mer contenant au minimum* 32 *milligrammes d'or à la tonne, rien ne sera plus facile et plus économique que d'en extraire le métal précieux*, si avidement recherché dans le passé et dans le présent. Comme toute nouvelle industrie, celle-ci devra nécessairement passer par une période de tâtonnements et d'essais avant d'entrer définitivement dans la pratique.

J'adresse mes très sincères remerciements à mes amis MM. Paul Boude et Aimé Gardair, de Marseille, le Dr Rob. Goldschmidt, de Bruxelles, ainsi qu'à mon beau-frère C. Pieper, qui ont bien voulu m'assister en m'expédiant de l'eau de mer, de l'eau vierge et des eaux mères de marais salants.

ÉLECTROCHIMIE

Le raffinage électrolytique du plomb par le procédé Bett

Par **M. K. Pietrusky**.

(*Œsterreichische Chemiker Zeitung*, **1904**, p. 32.)

Depuis longtemps les chimistes et les métallurgistes s'occupent de la question du raffinage électrolytique du plomb, sans arriver à un résultat parfaitement satisfaisant. Où presque toutes les méthodes sont en défaut, c'est en ce qui concerne l'élimination du bismuth, impureté très fâcheuse, surtout quand le métal raffiné est employé pour la préparation de colorants. A ce point de vue, le procédé de Onson G. Betts représente un grand progrès, puisqu'il permet de préparer un métal absolument exempt de bismuth. Ce procédé est actuellement utilisé dans une usine installée à Trail, dans la Colombie britannique, par les « Canadian Smelting Works ». Dans une conférence donnée à la réunion annuelle de l'American Institute of Mining Engineers, M. Betts a donné d'intéressants détails sur les installations et sur le procédé ; nous lui emprunterons la plupart de ces données.

Le procédé protégé par les brevets américains 713278 du 11 novembre 1902 et 12117 du 9 juin 1903, consiste à extraire anodiquement et à reprécipiter sur la cathode le métal retiré du plomb argentifère. Le plomb et les autres métaux restent insolubles.

Une solution constituée par du fluosilicate de plomb renfermant un excès d'acide fluosilicique est un excellent électrolyte. Elle conduit bien le courant, est facile à manipuler, ne s'évapore pas au cours de l'électrolyse et peut être aisément préparée à partir de produits à bas prix. Elle présente malheureusement le même défaut que les autres solutions de plomb, le dépôt métallique est peu adhérent et se ramifie vers l'anode, ce qui peut donner naissance à des courts-circuits. Aussi devait-on, lors des premiers essais de M. Betts, sortir de temps à autre les cathodes du bain pour comprimer le plomb entre des meules. Cet inconvénient est actuellement évité par l'addition d'une faible quantité de gélatine au bain. Le dépôt ainsi obtenu est absolument adhérent et dense, il possède à peu près la structure du cuivre électrolytique et son poids spécifique est de 11,36, c'est-à-dire égal à celui du plomb fondu.

Le fluosilicate de plomb forme de beaux cristaux analogues à ceux de nitrate, il a pour formule $PbSiF^6 + 4H^2O$. Il se dissout à 15° dans 28 % de son poids d'eau ; la solution sirupeuse qu'on obtient ainsi a pour densité 2,38 ; à 60° le sel fond dans son eau de cristallisation. La solution neutre chauffée se décompose partiellement en un sel basique insoluble et en acide fluosilicique. Cette décomposition cesse de se produire si la solution renferme 2 % d'acide libre ; la solution peut alors être évaporée. Les solutions employées pour le raffinage renferment un plus forte teneur en acide libre. La conductibilité électrique dépend surtout de cette teneur.

L'établissement de Trail comporte 28 bacs en bois de cèdre verni au caoutchouc de 86 pouces de long, 30 pouces de large et 42 pouces de haut. Chacun de ces bacs renferme 22 anodes de 26 × 33 pouces et 23 cathodes de tôle de plomb épaisses de 1/16 de pouce environ, obtenues par dépôt de plomb sur des tôles de fer paraffinées, elles sont suspendues à des baguettes de cuivre de 0,5 × 1 pouce. On ne peut obtenir directement le dépôt sur des tôles de fer employées comme cathodes, elles sont, en effet, rapidement mises hors d'usage par l'acide et les dépôts obtenus sont notablement moins brillants et moins purs que ceux obtenus sur des feuilles de plomb.

La netteté de la surface est proportionnelle à la pureté du métal. Il semble donc que les impuretés soient mécaniquement interposées dans la masse, en se déposant aux endroits non polis. C'est ainsi qu'on a trouvé, pour un plomb raffiné sur tôle de fer, 1 à 2,5 onces d'argent par tonne, alors qu'un plomb raffiné sur plomb n'en renfermait que 0,25 et, lorsque le dépôt était particulièrement lisse, seulement 0,04.

La matière première pour la préparation de l'électrolyte est l'acide fluorhydrique à 35 % à qui l'on fait traverser une série de bacs superposés. Le premier bac, le plus élevé, renferme une couche de quartz haute de 2 pieds ; en y passant l'acide fluorhydrique dissout la silice et forme de l'acide fluosilicique.

Dans le bac suivant se trouve du carbonate de plomb qui est facilement dissous avec effervescence par l'acide fluosilicique. L'acide sulfurique que pouvait contenir l'acide fluorhydrique et la fraction de ce dernier acide restée libre se déposent à l'état de sulfate et de fluorure de plomb. Le fluosilicate de plomb étant très soluble, il n'y a aucun danger qu'il cristallise. La solution ainsi obtenue est alors filtrée et envoyée aux bacs d'électrolyse.

Ceux-ci sont disposés de façon à ce que l'électrolyte circule de l'un à l'autre, grâce à l'action de la pesanteur. Il est renvoyé du bac inférieur au bac supérieur par une pompe en bois.

Les 22 anodes d'un bac pèsent ensemble environ 3 tonnes et se dissolvent dans l'espace de huit à dix jours. En règle générale, on emploie deux séries de cathodes pour une série d'anodes ; on pourrait, il est vrai, obtenir des cathodes beaucoup plus lourdes, mais en raison du faible espace entre les électrodes, on a facilement alors à craindre des courts-circuits ; il est donc plus pratique de renouveler les cathodes. Pour la préparation de ces dernières, on emploie 4 bacs qui ne se distinguent des précédents que par une profondeur un peu plus considérable.

Les résultats pratiques obtenus sont rendus tangibles par les analyses ci-dessous :

1. *Composition en °/₀ du plomb brut employé*

Numéros	Fe	Cu	Sb	Sn	As	Ag	Au	Pb
1.	0,0075	0,1700	0,5400	0,0118	0,1460	1,0962	0,0085	98,0200
2.	0,0115	0,1500	0,6100	0,0158	0,0960	1,2014	0,0085	97,9068
3.	0,0070	0,1600	0,4000	0,0474	0,1330	1,0738	0,0123	98,1665
4.	0,0165	0,1400	0,7000	0,0236	0,3120	0,8914	0,0151	97,9014
5.	0,0120	0,1400	0,8700	0,0432	0,2260	0,6082	0.0124	98,0882
6.	0,0055	0,1300	0,7300	0,0316	0,1030	0,6600	0,0106	98,2693
7.	0,0380	0,3600	0,4030	—	Spur	0,7630	0,0180	98,4580

2. *Composition en °/₀ des boues*

Fe	Cu	Sb	As	Ag	Pb	Zn	Bi
1,27	8,33	27,10	12,42	28,15	17,05	—	—
1,12	22,36	21,16	5,40	23,05	16,62	—	—

3. *Composition en ₀/₀ du plomb raffiné*

Numéros	Cu	As	Sb	Fe	Zn	Sn	Bi	Ag { onces par tonne
1.	0,0006	0,0008	0,0005	—	—	—	—	—
2.	0,0003	0,0002	0,0010	0,0010	—	—	—	—
3.	0,0009	0,0001	0,0009	0,0008	—	—	—	0,24
4.	0,0016	—	0,0017	0,0014	—	—	—	0,47
5.	0,0003	—	0,0060	0,0003	—	—	—	0,22
6.	0,0020	—	0,0010	0,0046	—	—	—	0,22
7.	0,0004	—	0,0066	0,0013	—	0,0035	—	0,14
8.	0,0004	—	0,0038	0,0004	—	0,0035	—	0,25
9.	0,0005	—	0,0052	0,0004	—	0,0039	—	0,28
10.	0,0003	—	0,0060	0,0003	—	0,0049	—	0,43

Dans le procédé Betts, il est très important que l'électrolyte ne se souille pas d'impuretés, abstraction faite d'un peu de zinc ou de fer. Admettons que les anodes renferment 0,01 °/₀ de zinc et de fer solubles et qu'on emploie 150 pieds cubes d'électrolyte pour le traitement d'une tonne par jour, dans l'espace d'une année, ces 150 pieds cubes auront dissous 72 livres de zinc et de fer, soit environ 1 °/₀. Ces impuretés peuvent exister en proportion bien plus considérables avant de présenter des inconvénients.

La purification de l'électrolyte peut se faire de diverses façons. On peut, par exemple, précipiter le plomb par l'acide sulfurique, puis l'acide fluosilicique par le sel marin. Par distillation avec l'acide sulfurique, on récupère l'acide fluorhydrique. Théoriquement, cette opération nécessite trois fois moins d'acide sulfurique que la préparation à partir du spath fluor.

Au point de vue sanitaire, ce procédé présente aussi un grand avantage, les ouvriers sont, en effet, très peu exposés aux coliques de plomb.

Le calcul de l'énergie nécessaire au raffinage s'établit comme suit : 5 ampères par 24 heures précipitent dans chaque bac 1 livre de plomb, 1 tonne de plomb correspond à 10 000 ampères-jour ou à 3 500 watts-jour (4,7 H. P. jour), la force électromotrice aux bornes du bain étant de 0,35 volts. En admettant une perte sur les bacs de 10 °/₀ et une perte au générateur de 8 °/₀ on arrive à 5,6 H. P. jour par tonne de plomb, ce chiffre doit être porté à H. P. 7-8 jour si l'on tient compte de l'éclairage et des divers services mécaniques. Le prix de l'énergie étant de 30 dollars par an, le raffinage d'une tonne de plomb revient à 65 centimes. A la raffinerie de Trail, chaque bac travaillant à 4 000 ampères fournit 750 livres de plomb par jour.

Réduction électrochimique des cétones.

Par **MM. K. Elbs** et **K. Brand.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VII, p. 783.)

Lorsqu'on réduit les cétones par voie purement chimique, on obtient selon l'espèce de la cétone et du réducteur des alcools secondaires, des pinacones et des α et β-pinacolines. L'amalgame de sodium fournit des alcools secondaires avec ou sans formation simultanée de pinacones. La poudre de zinc et la potasse n'agissent pas sur les cétones grasses, mais elles transforment les cétones aromatiques en alcools secondaires (1) avec un bon rendement.

(1) Zagumenny. — *Ann. Chem.*, CLXXXIV, 74 ; Elbs. — *Journ. pr. Ch.*, XXXIII, 180-188.

La poudre de zinc et l'acide sulfurique étendu donnent en général avec les cétones aromatiques des pinacones [1], le zinc et l'acide chlorhydrique concentré des β-pinacolines [2].

Pour le zinc et l'acide acétique il est démontré [3] que les cétones purement aromatiques sont réduites facilement en pinacones, les cétones grasses de la série aromatique le sont plus lentement, tandis que les cétones grasses substituées avec des radicaux gras ou aromatiques restent inattaquées. L'un de nous a déjà fait une communication sur la réduction électrochimique des cétones dans la *Zeitschrift für Elektrochemie*, VII, 644 ; de plus, le D. R. P. Nr. 113719 de E. Merck décrit la réduction cathodique de l'acétone en alcool isopropylique et pinacone. En outre, H. Kauffmann a réduit (*Zeitschrift für Elektrochemie*, IV, 462) des cétones dissoutes dans la soude alcoolique avec une électrode de platine, et a obtenu avec l'acétophénone $CH^3COC^6H^5$ de l'acétophénonepinacone

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\! C(OH) - C(OH) \!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

avec la p-tétraméthyldiamidobenzophénone

$$(CH^3)^2Az - C^7H^4 - CO - C^7H^4 - Az(CH^3)^2$$

du p-tétraméthyldiamidobenzhydrol.

$$(CH^3)^2Az - C^6H^4 - CH(OH) - C^6H^4Az(CH^3)^2$$

Récemment J. Tafel (*Zeitschrift für Elektrochemie*, VIII, 288) a pu réduire l'acétone en solution sulfurique à une cathode de mercure en alcool isopropylique.

La façon dont se comporte un certain nombre de cétones en solution alcaline et en solution acide avec des cathodes de platine, de cuivre et de zinc n'offre rien de remarquable ; mais les résultats obtenus avec des cathodes de plomb sont au contraire très intéressants.

A. Réduction des cétones en solution alcaline avec des cathodes en plomb

1. *Acétone.*

Récipient : Vase cylindrique avec un vase poreux placée à l'intérieur, servant de récipient à l'anode.
Anode : Serpentin en plomb.
Solution anodique : Solution concentrée de soude.
Cathode : Cylindre en plomb, percé de trous, ayant une surface unilatérale de 600 centimètres carrés, selon les données de Tafel (*Ber.*, XXXIII, 2209-2224).
Solution cathodique : Mélange formé de 300 centimètres cubes d'acétone et de 200 centimètres cubes de soude à 10 %. La température est maintenue à 16°. Avec une densité de courant de 0,3 amp. par 100 centimètres carrés, on fait passer 310 ampère-heures. Pendant la réduction il se dégage toujours de l'hydrogène qui entraîne de l'acétone et produit par ce fait des pertes sensibles. Il faut souvent agiter le mélange pour éviter la séparation en deux couches de la solution cathodique, dont une inférieure fortement alcaline et une supérieure renfermant l'acétone. Le rendement en alcool isopropylique est médiocre

$$CH^3 - CO - CH^3 + 2H = CH^3 - CH(OH) - CH^3$$

celui en pinacone est très faible :

$$2CH^3 - CO - CH^3 + 2H = \begin{matrix} CH^3 - C(OH) - CH^3 \\ | \\ CH^2 - C(OH) - CH^3 \end{matrix}$$

A côté de ceci il se forme encore de l'oxyde de mésityle, de la phorone et d'autres produits de condensation.

2. *Méthyléthylcétone.*

Se comporte comme l'acétone. Les rendements sont encore plus mauvais.

3. *Acétophénone.*

L'expérience se fait exactement comme pour l'acétone.
Solution cathodique :

Acétophénone	20 grammes
Alcool à 96 %	325 cent. cubes
Eau	76 »
Acétate de soude cristallisé	4 grammes

Pendant l'électrolyse, on porte à l'ébullition. Avec une densité à courant de 0,5 amp. par 100 centimètres carrés on fait passer 10 ampères-heure au lieu de 9 calculés pour la formation de l'alcool secondaire,

$$CH^3 - CO - C^6H^5 + 2H = CH^3 - CH(OH) - C^6H^5$$

car il s'échappe toujours de l'hydrogène. Quand la réduction est terminée on neutralise la

(1) Zincke und Thörner. — *Ann. Chem.*, CLXXXIX, 110.
(2) Les mêmes. — *Berichte*, XI, 68.
(3) Elbs und Schmitz. — *Journ. pr. Ch.*, LI, 591.

solution cathodique avec de l'acide sulfurique étendu, on distille aussitôt l'alcool et on étend le résidu avec de l'eau. On lave l'huile formée avec de l'eau pour enlever le sulfate de soude, on agite même avec de l'éther, on sèche la solution éthérée avec du chlorure de calcium et on l'abandonne ensuite à l'évaporation. Il se dépose des cristaux qu'on essore, lave rapidement à l'alcool et sèche entre des doubles de papier filtre. Les prismes sont formés par de l'acétophénone pinacone pure :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle C(OH) - C(OH) \langle \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Ils fondent à 120° sans se décomposer, et cristallisent de l'alcool en longues aiguilles. Le rendement est de 7 à 8 grammes.

Par distillation fractionnée de l'huile, on obtient avec un bon rendement un liquide incolore, bouillant à 202°, et qui constitue le méthylphénylcarbinol

$$C^6H^5 - CH(OH) - CH^3$$

4. *Benzophénone.*

Solution cathodique : Solution bouillante de

Benzophénone (1)	30 grammes
Acétate de soude cristallisé	6 »
Alcool	500 cent. cubes
Eau	100 »

Avec une densité de 0,6 amp. par 100 centimètres cubes, on fait passer 10 ampères-heure au lieu de 8,9 calculées pour la réduction en alcool secondaire. Le dégagement d'hydrogène est faible.

Le traitement de la solution cathodique est le même que pour l'acétophénone. Le produit brut obtenu est dissous dans l'éther de pétrole bouillant, d'où il se dépose en cristaux fondant à 67°-68°, et qui constituent le benzhydrol pur. Le rendement est de 90 %.

La réduction a lieu presque quantitativement selon l'équation

$$C^6H^5 - CO - C^6H^5 + 2H = C^6H^5 - CH(OH) - C^6H^5$$

et peut être employée avec avantage comme méthode de préparation du benzhydrol.

5. *Phényl-p-tolylcétone.*

Solution cathodique : Solution bouillante de 30 grammes de phényltolylcétone (2) et 6 grammes d'acétate de soude dans 500 centimètres cubes d'alcool et 100 centimètres cubes d'eau.

On fait passer 9 ampère-heures au lieu de 8,46 exigées pour la formation du carbinol avec une densité de courant de 0,6 à 0,8 amp. par 100 centimètres cubes. Au début, il n'y a pas de dégagement d'hydrogène, dans la suite, celui-ci est faible. Le traitement de la solution réduite se fait comme pour la benzophénone. Le rendement est de 80 à 90 %.

Le phényl-p-tolylcarbinol

$$\underset{(1)}{C^6H^5 - CH(OH)}\,\underset{(4)}{C^6H^4 - CH^3}$$

fond à 52°.

6. *Phényl-m-xylylcétone* (3).

La réduction et le traitement se font comme pour la benzophénone. Le produit qu'on obtient est constitué par le phényl-m-xylylcarbinol. Il ne cristallise pas comme celui obtenu autrefois par Elbs (4), sous forme de prismes fondant à 57° Il reste liquide même après l'avoir amorcé avec du phényl-m-xylylcarbinol cristallisé.

On se trouve peut-être en présence d'une forme labile

```
        H                       H
        |                       |
       / \        CO          / \
  H — |   | /          \     |   | — H
  H — |   | — H   CH³ —|   | — CH³
       \ /                    \ /
        |                       |
        H                       H
```

tandis que le carbinol cristallisé et stable est représenté par le schéma

```
        H                      CH³
        |                       |
       / \        CO          / \
  H — |   | /          \     |   | — H
  H — |   | — H     H —|   | — CH³
       \ /                    \ /
        |                       |
        H                       H
```

(1) Elbs. — *Journ. pr. Chem.*, XXXV, 465 ; Préparation de la benzophénone. — (2) Elbs. — *Journ. pr. Chem.*, XXXV, 466. — (3) Elbs. — *Journ. pr. Ch.*, XXXV, 469. — (4) Elbs. — *Journ pr. Chem.*, XXXV, 184.

7. *Phényl-α-naphtylcétone.*

Solution cathodique : 30 grammes de phényl-α-naphtylcétone (1), et 6 grammes d'acétate de soude dissous dans 550 centimètres cubes d'alcool bouillant et 50 centimètres cubes d'eau. On fait passer 8 ampères-heure au lieu de 7,2 exigées par la théorie avec une densité de courant de 1 ampère au début, et dans la suite de 0,8 à 0,6 amp. par 100 centimètres cubes. Le produit de réduction déposé sur la cathode et la cellule poreuse est enlevé avec de l'alcool bouillant, puis avec de l'éther, et réuni à la solution cathodique. On neutralise toute la solution avec de l'acide sulfurique étendu, on chasse l'alcool par distillation et l'huile restante est lavée à l'eau. Si elle se prend en masse on essore la masse cristalline, dans le cas contraire on reprend l'huile par l'éther, on filtre cette solution, on y ajoute un peu d'alcool et on abandonne à la cristallisation lente.

En faisant recristalliser le produit brut dans un mélange d'alcool et d'éther on obtient le phényl-α-naphtylcarbinol pur

H CH(OH) — C^6H^5

H — [naphthalene ring] — H

— H

H H

fondant à 86°,5. Le rendement est satisfaisant malgré les pertes qui se produisent pendant la purification du produit.

8. *P-oxybenzophénone.*

Cette cétone (2) ne se laisse pas réduire par le procédé employé jusqu'ici, car il se dépose une couche gris noir sur la cathode qui empêche la réduction à la cathode, de sorte que l'hydrogène s'échappe sans être utilisé.

9. *Benzoate de p-oxybenzophénone* (3).

L'éther benzoïque de la p-oxybenzophénone donne le p-oxybenzhydrolbenzoate avec un bon rendement.

On réduit comme précédemment une solution bouillante de 10 grammes de p-oxybenzophénone benzoate, et 1 gramme d'acétate de soude dans 200 centimètres cubes d'alcool. Pour empêcher la saponification de l'éther par la solution alcaline, on neutralise de temps en temps avec de l'acide acétique.

Le produit brut cristallise de l'alcool étendu en fines aiguilles à aspect floconneux, et qui fondent à 112°-113°.

L'analyse élémentaire ne permet aucune décision sur la nature du produit de réduction, la détermination du poids moléculaire et d'autres propriétés de la combinaison montrent au contraire qu'on est en présence de ce carbinol.

Poids moléculaire : Calculé pour $C^{20}H^{16}O^3$ = 304 ; trouvé par l'abaissement du point de congélation du benzène, I, 272 ; II, 294.

10. *Tétraméthyl-p-diaminobenzophénone.*

Il est bon de faire recristalliser cette cétone avant la réduction. Solution cathodique : 20 grammes de tétraméthyldiaminobenzophénone, 460 centimètres cubes d'alcool, 40 centimètres cubes de soude à 10 %. On fait passer 4,2 ampères-heure, densité du courant = 0,75 amp.

Le produit de la réaction cristallise du benzène en prismes incolores, tricliniques, fondant à 96° et constitués par le tétraméthyldiaminobenzhydrol pur. Le rendement en carbinol est de 60 %.

11. *Dibenzylcétone.*

La réduction de la dibenzylcétone se fait apparemment comme celle des autres cétones, mais la nature du produit huileux obtenu n'a pu être jusqu'à présent établie avec sûreté.

On a essayé de faire une expérience sans employer de diaphragme avec la benzophénone. On a obtenu du benzhydrol, mais le rendement est mauvais et le produit est souillé par des matières résineuses.

B. — Réduction des cétones en solution acide avec des cathodes en plomb

Pendant le cours de ces expériences le D. R. P. 113719 a été connu. Ce dernier montre qu'il se forme bien plus de pinacone dans la réduction de l'acétone en solution acide, qu'en solution alcaline et ceci concorde avec les résultats de nos expériences.

Le mode opératoire est le même que pour la réduction en solution alcaline.

Solution anodique : Acide sulfurique étendu de 5 à 10 %.

Solution cathodique : 300 grammes d'acétone, dissous dans 300 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 %. On a fait passer 320 ampères-heures avec une densité moyenne de 0,5 amp. par 100 centimètres carrés. La température est maintenue à 15-16° et on a soin de remplacer l'acide sulfurique qui passe de la cellule négative à la positive. Les produits de condensation tels que l'oxyde de mésityle et la phorone sont peu abondants. Lorsque l'électrolyse est terminée, on neutralyse la solu-

(1) Zincke. — *Ber.*, VI, 1238 ; Elbs. — *Journ. pr. Chem.*, XXXV, 502.
(2) Grucarevic et Merz. — *Ber.*, VI, 1245.
(3) Grucarevic et Merz. — *Ber.*, VI, 1245.

tion cathodique avec de la soude et on y ajoute du sel. La couche surnageante, formée par l'acétone, l'alcool isopropylique et la pinacone, est séparée et soumise à la distillation fractionnée.

On obtient environ 120 grammes d'alcool isopropylique pur, bouillant à 83° et 60 grammes d'hydrate de pinacone, fondant à 49°,5. (En hiver la majeure partie de l'hydrate de pinacone cristallise déjà de la solution cathodique à l'état pur ; mais pour l'obtenir par la distillation fractionnée on recueille la portion bouillant entre 150 et 180° qu'on agite fortement avec de l'eau et on essore ensuite la masse cristalline formée.)

2. *Méthyléthytcétone.*

La réduction de la méthyléthylcétone se fait d'une façon analogue à celle de l'acétone. On obtient le produit suivant :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 - CH^2 \end{matrix} > C(OH) - C(OH) < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - CH^3 \end{matrix}$$

fondant à 50° et l'alcool butylique secondaire $CH^3 - CH(OH) - CH^2 - CH^3$ qui bout à 99°. Les produits sont difficiles à purifier et le rendement est mauvais.

3. *Acétophénone.*

La réduction fournit des quantités à peu près égales de méthylphénylcarbinol.

$$CH^3 - CH(OH)\,C^6H^5$$

et d'acétophénone pinacone

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C(OH) - C(OH) < \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Solution cathodique : 20 grammes d'acétophénone, 320 centimètres cubes d'alcool (96 °/₀), 40 grammes d'acide sulfurique (10 °/₀) et 35 grammes d'eau. La réduction se fait à l'ébullition en faisant passer un courant de 10,5 amp-heures à une densité de 0,5 à 0,8 amp. Il se dégage constamment un peu d'hydrogène pendant l'opération.

Lorsque la réduction est terminée, on neutralise la solution cathodique avec de la soude, on distille l'alcool et l'huile restante est traitée comme celle obteuue dans la réduction alcaline de l'acétophénone.

On obtient environ 7,5 gr. d'acétophénone pinacone pure, fondant à 120° et autant de méthylphénylcarbinol, bouillant à 202°.

Les rendements sont à peu près les mêmes que ceux obtenus par réduction alcaline, mais la réduction en solution acide est plus facile.

4. *Benzophénone.*

Dans ce cas la réduction est plus compliquée. On obtient comme produit principal de la benzophénone pinacone et du benzohydrol, comme produit secondaire du diphénylméthane. Cependant la benzophénone pinacone n'est pas stable dans les électrolytes acides ; elle se transforme avec élimination d'eau en α-benzopinacoline sous l'influence de l'acide phosphorique étendu (1) et en β-benzopinacoline sous l'influence de l'acide sulfurique étendu (2) :

$$(1) \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C(OH) - C(OH) < \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C \overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown} C < \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} + H^2O$$

$$(2) \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C \overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown} C < \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C - CO - C^6H^5$$

Si la réduction a lieu à l'ébullition avec une faible densité de courant, on obtient de la β-benzopinacoline comme produit principal. Avec une très faible densité de courant et à température basse (0° à + 2°) on obtient principalement du benzhydrol et à côté de cela du diphénylméthane. Si l'on remplace en même temps l'alcool par de l'acétone et l'acide sulfurique par de l'acide phosphorique, on obtient alors à l'ébullition et avec une grande densité de courant de l'α-benzpinacoline avec un bon rendement. Celle-ci cristallise de la solution cathodique avec 5 molécules d'acétone. En la faisant recristalliser dans l'acétone on obtient de gros cristaux incolores qui se ternissent à l'air par suite du départ de l'acétone.

Analyse

Substance	=	0,175 gramme
Perte en poids	=	0,080 »
Calculé pour $C^{26}H^{20}O + 5\,CH^3 - CO - CH^2$	=	0,079 »

5. *Phényl-p-tolylcétone.*

Avec une faible densité de courant à température basse, on obtient comme produit de réduction du

phényl-p-tolycarbinol et à côté de la phényl-p-tolylpinacone. A plus haute température et avec une grande densité de courant on obtient de la phényltolylpinacone :

$$\begin{array}{ll} (4) & C^6H^5 - C(OH) - C^6H^4 - CH^3 \\ & \quad | \ (I) \\ (4) & C^6H^5 - C(OH) - C^6H^4 - CH^3 \end{array}$$

Solution cathodique : 10 grammes de phényl-p-tolylcétone, 180 centimètres cubes d'alcool, 20 grammes d'acide sulfurique à 10 %. On fait passer 1,5 amp-heure avec 2 ampères par 100 centimètres carrés l'électrolyse étant à l'ébullition.

Les cristaux qui se déposent par refroidissement sont recueillis. La solution filtrée est neutralisée avec une solution de soude. On évapore une partie de l'alcool, et on obtient une nouvelle quantité de pinacone. On recuille ainsi 8,7 gr. de pinacone pure, fondant à 164° correspondant à un rendement de 87 %.

6. *Phényl-m-xylylcétone.*

La réduction se fait comme pour la phényltolylcétone, mais on emploie l'acétone au lieu d'alcool comme dissolvant car la phényl-m-xylylpinacone est peu soluble dans ce dernier solvant.

Solution cathodique : Solution bouillante de 20 grammes de phénylxylylcétone dans 180 centimètres cubes d'acétone et 20 centimètres d'acide sulfurique à 10 %. On fait passer un courant de 3 ampères-heures avec une densité de 4 ampères par 100 centimètres carrés.

Par refroidissement la phényl-m-xylylpinacone

$$\begin{array}{ll} (2.\ 4) & C^6H^5 - C(OH) - C^6H^3(CH^3)^2 \ (2,4) \\ & \quad | \ (I) \\ (2.\ 4) & C^6H^5 - C(OH) - C^6H^3(CH^3)^2 \ (2,4) \end{array}$$

se dépose en beaux cristaux fondant à 167°.

Le rendement est de 40 à 50 %.

7. *Phényl-α-naphtylcétone.*

A cause de la sensibilité de la phénylnaphtylpinacone vis-à-vis des acides, on obtient son produit de transformation la phényl-α-naphtyl-β-pinacoline.

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^5 \\ \alpha - C^{10}H^7 \\ \alpha - C^{10}H^7 \end{array}\right> C - CO - C^6H^5$$

Le rendement laisse à désirer.

8. *p-Ethoxybenzophénone.*

Se comporte pendant la réduction comme la phényl-α-naphtylcétone. On obtient la p-éthoxybenzo-β-pinacoline :

$$\begin{array}{l} \\ (4) \\ (4) \end{array} \quad \left.\begin{array}{r} C^6H^5 \\ C^2H^5OC^6H^4 \\ C^2H^5OC^6H^4 \end{array}\right> \underset{(I)}{C} - CO - C^6H^5$$

9. *p-Oxybenzophénone.*

Fournit le produit normal de réduction la p-oxybenzopinacone

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - C(OH) - C^6H^3 - \underset{(4)}{OH} \\ \quad | \ (I) \\ C^6H^3 - C(OH) - C^6H^4 - \underset{(4)}{OH} \end{array}$$

sous forme d'une poudre jaune paille fondant à 80°. Le rendement est mauvais.

10. *Phtalyl-p-aminobenzophénone.*

Est réduite en pinacone. Le rendement de la phtalylaminobenzophénone pinacone, qui fond à environ 140°, est médiocre. Elle a pour formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^4\left<\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}\right>\underset{(4)}{Az} - C^6H^4 - C(OH) - C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \ (I) \\ C^6H^4\left<\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}\right>\underset{(4)}{Az} - C^2H^4 - C(OH) - C^6H^5 \end{array}$$

Les résultats de ce travail sont les suivant :

1° La réduction électrochimique des cétones en solution alcaline avec cathodes de plomb fournit les mêmes produits que la réduction chimique avec l'amalgame de sodium ou avec la poudre de zinc et un alcali. Dans beaucoup de cas le procédé est propre à la préparation des benzhydrols.

2° La réduction électrochimique des cétones en solution acide (acide sulfurique ou acide phosphorique étendu) avec cathodes de plomb donne des pinacones. Quand celles-ci sont sensibles aux acides,

on obtient à leur place les pinacolines α et β correspondantes. Pour cette raison le procédé électrochimique ne peut pas être employé comme méthode générale de préparation des pinacones aromatiques comme celle de Elbs et Schmitz (réduction avec la poudre de zinc et l'acide acétique). D'autre part la réduction électrochimique agit plus énergiquement que la poudre de zinc et l'acide acétique. Les cétones grasses sont réduites aussi bien que celles de la série aromatique avec cette différence que les cétones grasses de la série aromatique donnent des alcools secondaires, et des pinacones tandis que les cétones purement aromatiques ne fournissent en général que des pinacones.

Réduction électrochimique des acides o et p-nitrobenzène sulfonés en solution alcaline.

Par **MM. K. Elbs et Th. Wohlfahrt.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie* p. 789, (VII).

Dans le *Zeitschr. f. Elektrochemie* 7, 133-138 et 141-146 l'un de nous donne les lois qui régissent la réduction électrochimique des corps mononitrés en solution alcaline faible. On y trouve page 141 à propos des acides nitrosulfonés que les acides m-nitrosulfonés fournissent des combinaisons azoïques et qu'il en est probablement de même pour les isomères o et p- correspondants. Mais jusqu'à présent, il manque des exemples pour confirmer cette supposition et ceci à cause de l'obtention difficile de représentants de cette classe de corps. Entre temps d'après une communication de J. J Blanksma (*Chem. Centr.*, 72, I, 1363 [**1901**]) les acide o et p-nitrobenzène sulfonés sont devenus facilement abordables et nous avons utilisé ce progrès pour combler une lacune dans les règles de réduction mentionnées.

Acide p-nitrobenzène sulfoné.

On le prépare selon Blanskma, en partant du p-nitrochlorobenzène. Le produit que l'on obtient est traité par l'acide nitrique fumant, qui l'oxyde et le transforme en acide p-nitrobenzène sulfoné. On retire facilement du produit brut d'oxydation le sel de potassium de l'acide p-nitrobenzène sulfoné, sous forme de gros prismes d'un jaune pâle et qui renferme une molécule d'eau de cristallisation.

La réduction de l'acide p-nitrobenzène sulfoné donne d'abord le sel de potassium de l'acide azobenzène-p-disulfoné :

AzO² / H, H, H, H / SO³K (×2) + 8 H = 4H²O + Az=Az / H, H, H, H / SO³K — H, H, H, H / SO³K

$$2\ AzO^2\!-\!C^6H^4\!-\!SO^3K + 8H = 4H^2O + KSO^3\!-\!C^6H^4\!-\!Az{=}Az\!-\!C^6H^4\!-\!SO^3K$$

ensuite le sel de potassium de l'acide hydrazobenzène disulfoné :

$$KSO^3 - C^6H^4Az : AzC^6H^4 - SO^3K + 2\,H = KSO^3 - C^6H^4AzH - AzHC^6H^4 - SO^3K$$

Anode : Crayons de plomb dans une cellule poreuse, remplie d'une solution concentrée de carbonate de potasse.

Cathode : Toile métallique de nickel cylindrique de 200 centimètres carrés de surface unilatérale.

La solution cathodique se compose de 15 grammes de sel de potassium de l'acide p-nitrobenzène sulfoné dissous à chaud dans 150 centimètres cubes d'eau, avec une densité à la cathode de 6 à 8 ampères. Sur 100 centimètres carrés la réduction est complète sans dégagement d'hydrogène. Lorsque le courant théorique 6,7 ampères-heure est atteint, ce que l'on voit par un dégagement d'hydrogène, on fait passer le courant encore pendant 5 minutes. On verse ensuite la solution cathodique chaude dans un vase cylindrique, et on y fait passer un courant d'air pendant peu de temps pour oxyder les petites quantités de sel de potassium de l'acide p- hydrazobenzène disulfoné. Par refroidissement le sel de potassium de l'acide azobenzène-p-disulfoné cristallise en prismes d'un jaune rouge, renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. Les rendements en courant et en matière sont presque quantitatifs. Les propriétés concordent avec celles que C. Laar donnent dans le (*Journ. prakt.* 20, 264 [**1879**] ; *Ber.* 14, 1928 [**1881**]).

La réduction en combinaison hydrazoïque se fait mieux en solution concentrée. On fait une solution cathodique en dissolvant 20 grammes de sel de potassium de l'acide p-nitrobenzène sulfonique dans 120 centimètres cubes d'eau bouillante et on réduit dans le bain décrit plus haut avec une densité de courant de 6 à 8 ampères sur 100 centimètres carrés d'abord, jusqu'au degré azoïque avec 2 à 3 ampères sur 100 centimètres carrés au degré hydrazoïque. (D'abord 8,9 ampères-heures, ensuite encore 2,2 amp-heures.) A partir de ce moment on refroidit le bain chaud et on fait passer un courant de 0, 5 à 1 amp. sur 100 centimètres carrés à peu près 1 ampère-heure jusqu'à ce que le bain soit devenu froid, et que la combinaison hydrazoïque se soit déposée en telle quantité que toute la solution cathodique se prenne sur une masse cristalline incolore. On essore cette masse sur de la toile et on lave à l'alcool et à l'éther. Le filtrat, additionné d'alcool, laisse déposer encore une certaine quantité de produit. Le rendement est très bon.

Le sel de potassium de l'acide hydrazobenzène disulfonique cristallise de sa solution aqueuse concentrée en aiguilles très fines et incolores. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther de pétrole et s'oxyde très lentement à l'état sec, en solution assez rapidement en combinaison azoïque. Limpricht, dans (*Ber.* 14, 1357 [**1881**]), dit qu'il a obtenu par réduction du sel de potassium de l'acide p-azobenzène disulfoné au moyen du chlorure de zinc, l'acide hydrazosulfonique sous forme de tables incolores. Laar (*Ber.* 14, 1628 [**1881**]) n'a obtenu d'après les indications de Limpricht que de l'acide sulfanilique ; nous pouvons confirmer le résultat de Laar.

L'acide o-nitrobenzène sulfoné se prépare de la même façon que l'acide para en partant de l'o-nitrochlorobenzène. Le sel de potassium de l'acide nitrobenzène sulfoné est très soluble dans l'eau, et cristallise de l'alcool dilué en petite feuilles d'un jaune clair. Le sel d'ammonium est encore plus soluble ; on l'obtient cristallisé en feuilles jaunes de l'alcool à 96 $^0/_0$.

La réduction du sel de potassium de l'acide o-nitrobenzène sulfonique a été faite de la même façon que celle de la combinaison para, mais elle a lieu autrement. Au début la solution cathodique jaune se colore en rouge ; avant que le courant nécessaire à la formation de la combinaison azoïque soit atteint, il commence à se dégager de l'hydrogène et la solution se colore en brun foncé pour devenir finalement d'un brun clair. Il ne se dépose rien par refroidissement et la solution fonce. Par addition d'acide chlorhydrique concentré il se dépose une matière colorante amorphe d'un vert foncé. A côté de cela la solution renferme de l'acide o-amidobenzène sulfoné et de l'acide benzidine-o-disulfoné qu'on peut facilement caractériser en les diazotant et copulant avec le sel–R. On obtient un mélange de deux colorants azoïques : un rouge, provenant de l'acide o-amidobenzène sulfoné, qui teint la laine en jaune rouge en bain acide et un bleu violet, provenant de l'acide benzidine-o-disulfoné et teignant le coton non mordancé en bleu-violet en bain alcalin.

Si l'on emploie le sel d'ammonium au lieu du sel de potassium de l'acide o-nitrobenzène sulfoné et si on remplace en même temps à l'anode le carbonate de potassium par du carbonate d'ammoniaque la solution devient rouge foncé, brun-clair et finalement incolore. Elle donne plus de 80 $^0/_0$ du rendement théorique d'acide o amidobenzène sulfoné et à côté de toutes petites quantités d'acide benzidine o-disulfoné.

Il ressort de ces expériences que l'acide p-nitrobenzène sulfoné lors de la réduction électrochimique en solution alcaline faible se conduit normalement aux cathodes de nickel, c'est-à-dire qu'il fournit des combinaisons azoïques. La réduction de l'acide o-nitrobenzène sulfoné ne va pas normalement. Il se forme en majeure partie des produits compliqués et de l'acide o–amidosulfoné.

Réduction électrochimique du m-nitrophénol en solution alcaline et en solution acide.

Par **M. Erich Klappert.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie* p. 791 (VII)

Dans la série d'expériences que K. Elbs donne comme exemple des règles qu'il a publiées sur la réduction électrochimique des corps mononitrés (1) il y a encore plusieurs lacunes. On trouve, par exemple, qu'il n'y a aucun m-nitrophénol d'étudié ni le plus simple ni un dérivé, quoique ceux-ci offrent justement un intérêt principal, car on doit s'attendre à ce qu'ils se comportent d'une façon analogue aux m-nitranilines. La cause de ceci provient probablement de la méthode incommode de préparation du m-nitrophénol (2) et de ses homologues, ainsi que de la réduction difficile. Les expériences qui sont décrites plus loin sur le m-nitrophénol ordinaire comblent cette lacune. Il est absolument nécessaire pour l'expérience que la réduction se fasse vite et à chaud et qu'on fasse passer juste le courant nécessaire pour réduire le m-nitrophénol en corps azoïque, enfin qu'aussitôt l'interruption de l'électrolyse on précipite avec de l'acide.

Solution anodique : Solution saturée et froide de carbonate de soude.

Solution cathodique : 10 grammes de m-nitrophénol, 5 grammes d'acétate de soude cristallisé, 150 centimètres carrés d'alcool à 50 $^0/_0$.

Anode : Feuille de plomb.

Cathode : Toile métallique de nickel. D_K : 5 ampères sur 100 centimètres carrés.

Courant calculé pour la formation du m-azophénol :

$$2\,C^7H^4 \left\langle \begin{array}{l} OH \quad (1) \\ AzO^2 \ (3) \end{array} \right. + 8\,H = 4\,H^2O + \underset{(3)}{OH} - C^6H^4 - \underset{(1)}{Az} \ : \ \underset{(1)}{Az} - C^6H^4 - \underset{(3)}{OH}$$

7,7 amp-heures.

Pour faire l'électrolyse on verse les solutions chaudes dans les cellules anodique et cathodique. Lorsqu'on fait passer le courant la couleur jaune de la solution cathodique devient brun-foncé et s'éclaircit seulement à la fin de l'électrolyse. La solution commence bientôt à bouillir quand on établit le passage du courant. Après l'électrolyse, lorsqu'on a fait passer le courant nécessaire à la formation du m-azophénol, on neutralise aussitôt avec de l'acide acétique cristallisable. Il se dépose alors des flo-

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie* VII, 133-138 et 141-146 ; *Jahrbuch der Elektrochemie* V, 434.
(2) *Annalen*, 215, 323.

cons bruns qui lors de la filtration après refroidissement de la solution deviennent brun-foncé. Il reste une résine d'un rouge-brun comme produit secondaire et dans le filtrat encore du m-amidophénol. On purifie les flocons bruns en les dissolvant dans l'alcool étendu en présence du noir animal. On obtient ainsi des aiguilles d'un jaune-brun qui fondent à 204°, point de fusion du m-azophénol. Le rendement est moyen. Le m-azophénol, contenu dans le filtrat ne peut être enlevé que difficilement par l'éther. On a aussi caractérisé le m-azophénol en préparant sa combinaison diacétylée par le procédé ordinaire avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude fondu. Celle-ci purifiée se présente sous forme d'aiguilles d'un jaune-orange fondant à 137°.

Le m-azophénol, obtenu par W. Kirsch en diazotant le m-diamidoazobenzène et en faisant bouillir avec de l'eau le produit de la réaction, est identique au produit obtenu par réduction électrochimique du m-nitrophénol.

Le m-nitrophénol se comporte donc comme on devait s'y attendre d'après les règles connues jusqu'alors sur la réduction électrolytique des corps mononitrés en solution alcaline. Il se montre en même temps analogue à la m-nitraniline qui, par réduction en milieu alcalin se transforme en dérivé azoïque, en m-diamidrazobenzène et en milieu acide en phénylène diamine. De plus le m-nitrophénol répond à ces règles en conduisant comme combinaison méta au corps azoïque, tandis que les nitrophénols o et p, qui peuvent fournir en même temps des quinonimides, donnent directement des amines et correspondent donc complètement aux nitranilines. La combinaison-m ne peut pas donner de quinonedimide par suite de sa constitution, tandis que les combinaisons o et p le peuvent.

On a aussi essayé de réduire le m-nitrophénol en solution acide et on a opéré de la façon suivante :

Réduction en milieu acide.

Anode : Feuille de plomb.

Solution anodique : H^2SO^4 étendu, poids spécifique 1,1.

Cathode : Cylindre de plomb de 20 × 15 centimètres cubes muni de trous.

Solution cathodique : 10 grammes de m-nitrophénol, 75 centimètres cubes d'alcool, 60 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué de poids spécifique 1,2.

$$D_K = 20 \text{ à } 25 \text{ ampères sur } 300 \text{ centimètres carrés}$$

On introduit les électrolytes chauds et par suite du fort courant la solution commence bientôt à bouillir et fonce. Après le passage de 13 à 14 ampères-heures la réduction est terminée. Les rendements de courant en amine par titrage d'essais avec le nitrite de soude se trouvent compris entre 88 et 90 $^0/_0$.

Si on neutralise avec du carbonate de soude après l'électrolyse on obtient des flocons noirs qui ne fondent pas encore à 260°. On a évaporé la solution anodique acide et on a obtenu un produit cristallin, violacé qu'on a essoré sur du coton de verre et qu'on a fait cristalliser dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des aiguilles brillantes et incolores. Il s'est formé de l'acide m-amidophénolsulfoné d'après l'analyse et qui ne montre pas de point de fusion comme les acides o et p-amidophénolsulfonés.

Deux dosages de soufre ont donné les résultats fuivants :

	Trouvé S $^0/_0$	Calculé S $^0/_0$
0,2021 gr. de substance donne 0,2490 gr. de $BaSO^4$	16,95	—
0,2000 gr. de substance donne 0,2430 gr. de $BaSO^4$	16,72	16,93

L'acide m-amidophénolsulfoné, séché dans le dessiccateur, a perdu de l'eau en le chauffant à 160° dont la quantité correspond à un quart de molécule. Il réduit facilement à chaud la solution alcaline d'argent.

Il est peu soluble dans l'alcool et cristallise de l'eau chaude en aiguilles fines et incolores.

Sur la formation de précipités peu solubles dans l'électrolyse en se servant d'anodes solubles.

Par **MM. Le Blanc et E. Bindschedler.**

(*Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen) Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.*) (*Zeitschrift für Elektrochemie* p. 255, VII)

En 1894, C. Luckow a fait breveter un « procédé de préparation directe des sels et oxydes insolubles en partant des métaux (1), qui présente un certain intérêt au point de vue théorique. L'invention, telle qu'elle est décrite dans la brevet, consiste principalement en ce que « les théories sur la dissociation électrolytique et hydrolytique, exposées pour la première fois par Svânte Arrhenius et J. van't Hoff, peuvent être rendues pratiques pour la préparation des oxydes en question ». Puis on trouve plus loin : « Comme électrolytes on se servira de ceux qu'on peut regarder comme étant dissociables électrolytiquement ou hydrolytiquement, ou hydrolytiquement et électrolytiquement. Les maxima des dissociations sont, il est vrai, différents pour les différents sels, mais dans le cas présent ils varient de de 0,3 $^0/_0$ à 3 $^0/_0$ de sel dissous (le sel étant calculé à l'état anhydre) ; le plus souvent l'emploi de 1,5 $^0/_0$ de sel dissous suffit déjà.

(1) D. R. — P. N. 91707 von 4. 15, **1894**.

De cette façon, on obtient de bien meilleurs résultats avec une dépense moindre de courant qu'avec les procédés électrolytiques proposés jusqu'alors pour obtenir les mêmes résultats. De plus on a remarqué que les réactions se passent d'une façon plus complète lorsqu'on emploie des mélanges de sels, par exemple 80 à 99,5 p. d'un sel mélangé de 20 à 0,5 p. d'un autre sel. »

Un exemple fera mieux comprendre ceci. Si on veut préparer du chromate neutre de plomb on se servira comme électrode d'une solution aqueuse à 1 1/2 °/₀ d'un mélange de 80 parties de chlorate de soude et 20 parties de chromate de sodium. Au lieu de chlorate de sodium, on peut aussi employer un autre sel, dont l'anion forme avec l'anode métallique des combinaisons facilement solubles qui ne soient pas détruites par l'électrolyse. On peut aussi prendre les sels, qui ont une influence fâcheuse sur l'électrolyse, mais qui peuvent être employés après addition préalable. L'anode est formée de plomb mou, la cathode de plomb dur. L'électrolyte est neutre, la tension pour une distance de 1,5 c.c. entre les électrodes est d'environ 1,8 volt, la densité environ 0,005 amp/cm², sans pour cela exclure toute autre densité. L'électrolyte est maintenu neutre pendant l'électrolyse et on y ajoute de l'eau et de l'acide chronique avec précaution.

On peut préparer d'une façon analogue d'autres sels plus difficilement solubles, comme la céruse, le peroxyde de plomb, le carbonate basique de cuivre etc.

Le brevet en général et celui qui a trait spécialement à la préparation du chromate neutre de plomb s'expriment comme il suit :

1° Procédés de préparation des sels et oxydes, insolubles ou difficilement solubles dans l'eau ou dans des solutions salines étendues et neutres, ou faiblement acides, ou faiblement alcalines, par électrolyse en se servant d'anodes métalliques, celles-ci étant caractérisées par l'emploi des électrolytes qui sont mis dans un état de dissociation électrolytique ou hydrolytique ou hydrolytique et électrolytique et maintenus neutres d'une façon aussi constante que possible ; on maintient aussi leur composition constante par des additions dans le but d'exercer une influence favorable aussi bien sur l'emploi du courant que sur la marche des réactions.

2° Le procédé, cité plus haut, à été appliqué à la préparation du chromate neutre de plomb en soumettant à l'électrolyse la solution d'un mélange de chlorate de soude et de chromate de sodium et en ajoutant de l'eau et de l'acide chromique dès que la réaction est neutre. On s'est servi d'électrodes de plomb ; la densité était de 0,5 amp. par décimètre carré.

Si on fait l'électrolyse en suivant cette méthode, on voit, en effet, que la formation du chromate de plomb a lieu d'une façon remarquable. Le chromate de plomb formé se détache de l'anode et se précipite, cette dernière conserve son aspect brillant et ne se recouvre ni de chromate ni de peroxyde de plomb. Pendant le cours de l'électrolyse la tension ne monte pas.

Voici comment on a opéré : On s'est servi d'un vase à accumulateur, d'une contenance de 2,5 l. dans lequel on a suspendu trois plaques de plomb. Chaque plaque avait une surface unilatérale de 170 centimètres carrés baignée par le liquide. Les deux plaques extérieures formaient les cathodes, celle du milieu l'anode. On avait donc en tout une surface active de 340 centimètres carrés sur laquelle on a fait agir un courant de 2 ampères, ce qui correspond à une densité de 0,0059 amp. par centimètre carré.

Comme il est nécessaire d'avoir une composition constante de l'électrolyte, il faut ajouter de l'acide chromique en quantité correspondante à celui qui est enlevé à la solution par suite de la formation du chromate de plomb et du dégagement d'hydrogène à la cathode. Ceci se fait le mieux en faisant tomber goutte à goutte une solution d'acide chromique et pour cela il est bon de se servir de tubes capillaires, surmontés d'un entonnoir. Dans le cas particulier où il s'agissait d'introduire une petite quantité de liquide c'est-à-dire ajouter 20 centimètres cubes d'une solution à 20 °/₀ d'acide chromique dans l'espace d'une heure, on a donné au tube capillaire la forme d'un siphon avec une faible différence de niveau de l'ouverture d'entrée et de sortie. Après quelques tâtonnements, on arrive facilement à avoir un écoulement régulier. L'emploi de tube en caoutchouc et de pince n'est pas recommandable car il peut se produire des dérangements. La solution doit être naturellement exempte de particules solides.

Pour maintenir la distance constante entre les électrodes et pour éviter les court-circuits, on a placé des tubes de verre de 1,5 cent. d'épaisseur entre celles-ci. En employant un électrolyte à 1 1/2 °/₀, composé de 80 °/₀ $NaClO^3$ et 20 °/₀ K^2CrO^4 on a dissous 30 grammes $NaClO^3$ et 7,5 gr, K^2CrO^4 dans 2,5 litres ; d'après les indications on aurait dû employer Na^2CrO^4, mais ceci n'a pas d'importance. Au bout d'une heure, avec un courant de 2 ampères, il devait y avoir théoriquement 12,01 gr. de $PbCrO^4$ de formés en ajoutant en même temps de l'acide chromique pour remplacer celui qui est enlevé (= 3,75 gr. CrO^3). Dans le cas d'un mauvais rendement on dirait avoir enrichissement en acide chromique, car on en ajoutait toujours en supposant un rendement théorique.

En faisant passer le courant on voit immédiatement l'anode se recouvrir d'une pellicule de chromate de plomb n'adhérant pas à l'électrode, mais qui se détache et tombe au fond du vase, et en même temps, on voit de l'hydrogène se dégager à la cathode. On n'a pas remarqué trace de réduction du chromate à la cathode. La tension varie entre 2,1 et 2,2 volts. Il faut aussi avoir soin de veiller à une bonne répartition de l'acide chromique en insufflant de l'air pour bien mélanger le tout. Afin de faciliter la circulation du liquide, les électrodes étaient percées de petits trous en certains endroits. Le chromate de plomb pulvérulant obtenu dès le début, était très beau, mais au bout de quelques temps, il avait un aspect jaune orangé sâle.

Après l'expérience, qui dure ordinairement 4 heures, ce qui correspond à une densité de 8 ampères-heure, on a sorti les électrodes et on a remarqué que la couche de chromate qui se trouvait sur l'électrode se détachait facilement. Celle-ci, lavée avec un peu d'eau, avait conservé son aspect brillant. Après 2 à 3 décantations le jaune de chrome a été lavé aussi vite que possible, essoré, séché de 100° à 150° et ensuite pesé. Le rendement est presque théorique. De sept expériences, qui durèrent chacune

4 heures, on a déduit un rendement de 98,5 à 99 %. Il est à remarquer qu'on s'est servi du même bain pour toutes ces expériences.

Comme on le voit, on travaille dans de bonnes conditions en employant un électrolyte à 1,5 %. On a ensuite cherché à modifier les proportions de chaque sel en conservant la même concentration, mais tout d'abord on a essayé de voir comment se comportait une solution à 1,5 % de K^2CrO^4 pur. D'après les indications du brevet d'invention, on devait s'attendre à obtenir aussi du chromate de plomb ; cependant il y est dit qu'en employant des mélanges de sels les réactions se font plus facilement.

En électrolysant une solution à 1 1/2 % de K^2CrO^4 dans les conditions citées plus haut, il ne s'est pas formé trace de chromate de plomb. Sur l'anode, il s'est formé un dépôt régulier de peroxyde de plomb en même temps qu'il y avait dégagement d'oxygène. La tension était de 4 volts.

Les résultats, qu'on a obtenus avec des mélanges de sels et une durée d'expérience de 2 heures, sont les suivants :

1. Solution à 1,5 %, composée de 70 % $NaClO^3$ et 30 % K^2CrO^4. — Au début la tension est de 2,1 volts comme pour le mélange 80/20. L'anode se recouvre de chromate de plomb qui se détache moins bien que dans les premiers essais, puis peu à peu, il se forme une couche mince, peu adhérente de chromate qui est mauvaise conductrice et à ce moment la tension monte et atteint 6,6 volts au bout de dix minutes. En grattant la surface des électrodes avec les tubes de verre, placés entre celles-ci, la tension tombe momentanément à environ 2,3 volts pour peu à peu remonter de nouveau. En agitant les tubes de verre, on arrive à la faire baisser.

L'expérience terminée, on remarque que l'anode est recouverte d'une couche de chromate qui se détache plus difficilement. Cependant le rendement est encore de 96 %. Dans cette expérience aussi bien que dans les suivantes, la tension est un bon indicateur des réactions qui se passent à l'anode, il en est de même de l'aspect de cette dernière. Avec une tension basse et un aspect brillant des électrodes le rendement n'a jamais laissé à désirer.

Lorsqu'après l'expérience l'anode était recouverte d'une couche plus ou moins adhérente de chromate de plomb, on enlevait celle-ci par grattage. Mais il ne faut pas négliger que dans cette opération, il y a des particules de plomb qui se détachent aussi de l'anode. On arrive facilement à les séparer du chromate de plomb par lavage, de sorte que ceci ne présente aucun inconvénient pour l'analyse.

2. Solution à 1,5 %, composée de 65 % $NaClO^3$ et 35 % K^2CrO^4. — Dans l'espace de sept minutes la tension monte de 2,1 à 4,8 volts et tombe à 2,5 volts quand on gratte le précipité pour monter de nouveau. L'électrode se recouvre d'une couche très adhérente de $PbCrO^4$ mélangé de PbO^2.

Rendement : 46 %.

3. Solution à 1,5 %, composée de 60 % $NaClO^3$ et 46 % K^2CrO^4. — La tension monte vite à 4,9 volts et par grattage du précipité tombe à 2,6 volts environ, mais elle remonte aussitôt. Le précipité se détache très difficilement et il y a formation de PbO^2, avec un fort dégagement d'oxygène. Le rendement est d'environ 20 %.

4. Solution à 1,5 %, composée de 50 % $NaClO^3$ et 50 % K^2CrO^4. — La tension est déjà de 3 volts au début et monte ensuite à 4,7 volts. On remarque un vif dégagement d'oxygène à l'anode et celle-ci est recouverte d'une couche très adhérente de chromate et de peroxyde.

Le rendement est presque nul.

Les expériences montrent clairement avec quelle rapidité le rendement en chromate baisse, avec une même concentration, quand on diminue les quantités de chlorate en faveur des quantités de chromate. Pour des proportions 80 : 20 et 70 : 30 le rendement est presque théorique, tandis qu'à 50 : 50 celui-ci est presque nul.

Dans le brevet (voir plus haut) on attache beaucoup d'importance à ce que les solutions soient de 0,3 à 3 %, car c'est à ces concentrations que l'on a les maxima des dissociations. On sait que la dissociation électrolytique atteint son maximum à la dilution infinie ; par contre la conductibilité atteint souvent un maximum pour des concentrations limitées et même assez fortes, mais qui n'a pas d'importance dans le cas particulier, abstraction faite de l'économie de tension obtenue par la diminution de résistance.

On a fait aussi une autre série d'expériences en opérant avec des concentrations différentes de l'électrolyte.

1. Solution à 3 %, renfermant 80 % $NaClO^3$ et 20 % K^2CrO^4. — Le précipité ne se détache pas si bien qu'en employant une solution à 1,5 %. La tension monte de 2 à 5 volts dans l'espace d'une heure pour tomber immédiatement à 2 volts après grattage du précipité qui adhère à l'anode ; pendant la deuxième heure la tension est restée presque stationnaire.

Rendement : 100 %.

2. Solution à 6 %, renfermant 80 % $NaClO^3$ et 20 % K^2CrO^4. — La tension qui est au début de 1,6 volt monte rapidement à 4 volts. Par grattage du précipité qui adhère plus fortement que dans le cas précédent, on ramène la tension à 1,6 volt.

Rendement : 96 %.

3. Solution à environ 18 %, renfermant 80 % $NaClO^3$ et 20 % K^2CrO^4. — La solution est saturée en $KClO^3$ et même il s'en est un peu déposé.

La tension monte rapidement à 4,9 volts et peut être ramenée à 2,5 volts.

L'anode se recouvre de chromate difficile à éliminer et qui est mélangé de peroxyde. Il y a en même temps dégagement d'oxygène.

Rendement : 46 %.

4. Solution à 6 %, renfermant 90 % $NaClO^3$ et 10 % K^2CrO^4. — Le précipité qui se forme est aussi beau que dans les premières expériences avec la solution à 1,5 %, la tension reste constante à 1,7 volt.

Rendement : 98 %.

5. Solution à 12 %, renfermant 90 % $NaClO^3$ et 10 % K^2CrO^4. — Le chromate ne se détache pas facilement, mais la tension reste constante à 1,7 volt. Par grattage on l'amène facilement à 1,5 volt.

Rendement : 100 %.

Les bons rendements ainsi que la formation d'un produit en poudre fine ne sont pas du tout liés à une faible concentration de l'électrolyte — en général on peut dire que plus le précipité se détache facilement et plus le chromate formé est fin au toucher.

Jusqu'à présent on ne s'est servi que de chlorate comme sel indifférent où on lui réserve une place importante dans le brevet allemand. Dans le brevet anglais de 1895 (1), on trouve aussi mentionnés le nitrate, l'acétate et le perchlorate.

Il était donc intéressant d'étudier aussi d'autres sels que le chlorate, tel que le nitrate, l'acétate et le butyrate de soude. Pour avoir des nombres comparables on a employé les différents sels en quantités équivalentes au chlorate de soude.

On a essayé tout d'abord de voir comment les sels seuls agissaient sans addition de chromate sans ajouter d'acide dans ces expériences de sorte que l'électrolyte était alcalin.

1. Solution à 1,5 % de $NaClO^3$. — En faisant passer le courant, on remarque les mêmes phénomènes comme dans le cas de l'addition de chromate. Mais ici c'est du chlorate basique de plomb qui se détache de l'anode, et qui tombe au fond du vase sous forme d'un précipité très fin. Mais tout le plomb n'est pas précipité à l'état de chlorate basique, car on remarque, en même temps, un précipité de plomb spongieux à la cathode. Si on s'était arrangé de façon à maintenir l'électrolyte neutre par addition d'une quantité correspondante d'acide chlorique et, par suite, d'empêcher les ions OH de venir au voisinage de l'anode, il ne se serait, sans aucun doute, formé de précipité. En pesant l'anode avant et après l'expérience, on a constaté qu'il s'était dissous du plomb en quantité équivalente à la quantité d'électricité qui avait passé.

2 et 3. — On observe les mêmes phénomènes en électrolysant une solution à 1,5 % de $NaAzO^3$ et $NaC^2H^3O^2$ dans les mêmes conditions, tandis que l'électrolyse d'une solution à 1,5 % de chlorure ne marche plus nettement. L'anode se recouvre d'une couche blanche très adhérente, il y a formation de peroxyde et la tension monte très vite.

Expériences faites avec les mélanges de sels

a) *Expériences avec le nitrate.*

1. Solution à 1,5 %, composée de 20 % K^2CrO^4 et d'une quantité de $NaAzO^3$ correspondant à 80 % $NaClO^3$ (donc au lieu de 30 grammes $NaClO^3$, 24 grammes AzO^3Na dans 2,5 l.). — L'électrolyse marche régulièrement, la tension reste constante, égale à 2,2 volts.

Le rendement est de 99 %.

2. Solution à 1,5 %, composée de 30 % K^2CrO^4 et d'une quantité de $NaAzO^3$ équivalent à 70 % $NaClO^3$. — La tension monte de 2 à 4,7 volts et par grattage on l'a fait tomber à 2,3 volts.

Rendement : 96 %.

3. Solution à 1,5 %, composée de 35 % K^2CrO^4 et d'une quantité $NaAzO^3$ correspondant à 65 % $NaClO^3$. — La tension monte à 4,9 volts.

Le rendement est de 94 %.

4. Solution à 1,5 %, composée de 40 % K^2CrO^4 et d'une quantité $NaAzO^3$ correspondant à 60 % $NaClO^3$. — La tension monte très vite jusqu'à 5,4 volts.

Rendement : 55 %.

b) *Expériences avec l'acétate.*

1. Solution à 1,5 %, formée de 20 % K^2CrO^4 et de $NaC^2H^3O^2$ en quantité équivalente à 80 % $NaClO^3$.

Le rendement est de 96 % avec une tension constante de 2,1 à 2,2 volts.

2. Solution à 1,5 %, composée de 30 % K^2CrO^4 et d'une quantité $NaC^2H^3O^2$ correspondant à 70 % $NaClO^3$.

Tension : 2,5 à 2,7 volts.

Rendement : 100 %.

3. Solution à 1,5 %, renfermant 35 % K^2CrO^4 et $NaC^2H^3O^2$ correspondant à 65 % $NaClO^3$.

La tension monte à 4,7 volts.

Rendement : 79 %.

c) *Expériences avec le butyrate.*

1. Solution à 1,5 %, composée de 20 % K^2CrO^4 et d'une quantité $NaC^4H^7O^2$ correspondant à 80 % $NaClO^3$. — Le précipité formé se détache plus difficilement qu'avec les autres sels. Le jaune de chrome se dépose très rapidement. La tension est de 2,5 volts.

Rendement : 96 %.

2. Solution à 1,5 %, composée de 30 % K^2CrO^4 et d'une quantié $NaC^4H^7O^2$ correspondant à 70 % $NaClO^3$. — La tension monte à 4,7 volts. L'anode se recouvre très vite de chromate adhérent, mélangé de PbO^2 et, en même temps, il y a dégagement d'oxygène.

Rendement : 58 %.

Il est à remarquer pour les deux derniers essais que le butyrate de soude, soit disant anhydre, renfermait 10 % d'eau. Les deux solutions ne contenaient par conséquent que 9/10 de la quantité de butyrate mentionnée.

En comparant les expériences faites avec les quatre sels : chlorate, nitrate, acétate et butyrate on ne

---

(1) *Engl. Pat. Nr.*, 14801, **1895**.

trouve pas de différences considérables. Les mélanges avec le nitrate semblent donner les meilleurs résultats, ceux avec le butyrate les plus mauvais, tandis qu'avec l'acétate et le chlorate les résultats sont moyens.

Comme on l'a vu, les expériences faites avec une solution à 1,5 % de chromate pur, et avec une densité de 0,0059 ampère par centimètre carré n'ont donné aucun résultat. Aussi a-t-on cherché à voir si on obtiendrait du chromate de plomb en opérant avec d'autres concentrations et d'autres densités.

Expériences avec une solution de chromate pur

1. Solution à 0,06 % K^2CrO^4 ; densité = 0,0059. — La formation du chromate se fait bien au début même lorsque la tension est de 15 volts. Au bout de 15 minutes environ la formation du chromate semble s'arrêter et on remarque à l'anode, qui est recouverte de chromate et de peroxyde, un fort dégagement d'oxygène.

Rendement : 10 %.

2. Solution à 0,02 % K^2CrO^4 ; densité = 0,0059. — La formation du chromate a lieu régulièrement pendant 20 minutes, puis on voit apparaître les mêmes phénomènes que plus haut.

Rendement : 16 % ; la tension monte à 21 volts.

3. Des essais qualitatifs en petit montrent qu'il se forme aussi du chromate avec des solutions de 0,2 à 0,75 %. Densité = 0,0059. — On obtient de meilleurs rendements avec des solutions étendues et avec une faible densité de courant.

4. Solution à 0,12 % K^2CrO^4. Densité = 0,00059. — La tension monte à 3 volts dans l'espace de 20 minutes et elle reste constante. L'anode se recouvre d'un mélange de chromate et de peroxyde. Dégagement d'oxygène. Presque pas de rendement.

5. Solution à 0,06 % K^2CrO^4. Densité : 0,00059. — Le précipité se forme et se détache assez bien. La tension monte de 1,4 à 2,0 volts. Cette fois la durée de l'expérience a été de 4 heures.

A la fin de celle-ci, l'anode est recouverte d'un peu de chromate et de bioxyde en certains endroits.

Rendement : 63 %.

Il est à remarquer que l'influence de la densité dépend de la concentration de la solution employée.

On a fait aussi d'autres expériences afin de voir l'influence de la densité en employant des mélanges. Les résultats qu'on a obtenus sont les suivants :

1. On a vu plus haut qu'avec une solution à 1,5 %, composée de 70 % $NaClO^3$ et 30 % K^2CrO^4 et une densité de 0,0059 ampère par centimètre carré on avait obtenu un rendement de 96 % en chromate de plomb. La même solution avec une densité six fois plus grande (0,0354 ampère par centimètre carré) n'a fourni qu'un rendement de 32 %. Au début, la réaction marche bien, mais il se forme du peroxyde au bout de peu de temps avec dégagement d'oxygène. La tension varie entre 8 et 10 volts et par grattage du précipité de chromate on arrive à la faire tomber pour peu de temps seulement. De plus, l'anode est fortement attaquée.

2. On a vu aussi qu'une solution à 1,5 %, composée de 50 % $NaClO^3$ et 50 % K^2CrO^4 avec une densité de 0,0059 ne donne presque pas de rendement. — Avec une densité deux fois plus petite pendant la première heure de l'expérience et quatre fois plus petite pendant la deuxième, on a obtenu un rendement de 37 %.

Nous allons voir maintenant si les phénomènes observés peuvent s'expliquer facilement. Pour les premiers il est clair que, dans les cas où l'électrode se recouvre d'une couche adhérente, la formation du produit se fait dans le voisinage immédiat de l'électrode, tandis que dans les autres cas on peut admettre que la formation a lieu à une distance plus éloignée. Comme les expériences le montrent, la formation du précipité doit avoir lieu d'autant plus près de l'électrode que la solution est plus concentrée en chromate et que la densité est plus grande.

On sait, en effet, qu'en mélangeant ensemble des solutions étendues donnant un précipité, ce dernier apparaît bien plus tard dans le cas des solutions étendues que dans celui des solutions concentrées. A partir d'une certaine concentration des ions chromate, avec une densité constante, la formation du chromate de plomb ne se fait plus dans le voisinage immédiat de l'anode, lieu de formation des ions plomb, en quantité telle, qu'il puisse y avoir adhérence et recouvrement complet.

D'autre part, une diminution de la densité a la même signification qu'une diminution de la quantité d'ions de plomb se formant dans les électrolytes en l'unité de temps et doit donc agir comme une diminution de concentration d'ions chromate.

Quelles sont maintenant les réactions qui se passent dans les mélanges ? D'où vient que par addition de $NaClO^3$, $NaAzO^3$, etc., il y ait une bonne formation de chromate de plomb, tandis qu'avec une même concentration en ions chromate et une même densité en l'absence d'un autre sel la formation ne se fait pas ou incomplètement ?

Il paraît d'abord surprenant que la présence d'ions totalement indifférents, ne participant pas à la réaction, produise un pareil effet. On pourrait dire qu'il se forme d'abord le sel soluble de plomb et que celui-ci réagit seulement sur le sel de chrome, mais ceci est insignifiant. Dans un cas ou un autre, il se forme des ions plomb à l'anode qui se trouvent en présence d'ions chromate, une réaction des ions plomb avec les autres ions n'a du reste pas lieu.

Dans le cas d'une dissociation complète il n'y aurait aucun doute, mais comme celle-ci n'est jamais complète, il peut toujours se faire qu'il se forme un peu de chlorate de plomb non dissocié, etc., d'où résulterait une augmentation de solubilité du chromate de plomb, qui pourrait avoir comme conséquence un retard dans l'apparition du précipité de chromate ; car la proportion existant entre la concentration du début et la concentration d'équilibre serait maintenant plus petite.

Une expérience de solubilité avec le chromate de plomb peut donner une explication sur ce fait.

Dans ce but on a mélangé un litre d'une solution à 1 1/2 % de $NaClO^3$ avec quelques grammes de

chromate de plomb, fraîchement précipités et bien lavés. On a agité le tout fréquemment et on l'a laissé reposer 3-4 heures à la température ordinaire. Dans la solution on n'a pas trouvé trace de plomb en recherchant ce dernier qualitativement par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ceci nous donne donc un résultat négatif. On ne peut plus admettre que les autres ions entrent en réactions avec les ions plomb d'une manière sensible.

Il faut voir de plus près les réactions qui se passent à l'anode. Dans tout le liquide, il y a émigration des ions positifs à la cathode et des ions négatifs à l'anode et dans chaque coupe transversale, il émigre des ions positifs et négatifs dans la proportion de leurs vitesses d'émigration. Dans la couche voisine de l'anode il n'émigre que des ions plomb, car ceux-ci ne se forment qu'en quantité correspondant au courant qui a passé.

Dans une solution de chromate pure les ions chromate qui sont près de l'électrode réagissent alors sur les ions plomb, mais ils peuvent se remplacer par émigration, même s'il y a, peu à peu, une certaine diminution de concentration du chromate dans le voisinage de l'électrode, car la moitié seulement des ions chromate y arrive (à vitesse égale d'émigration des deux ions). De plus, il y a diffusion.

Comment se fait au contraire la réaction en présence d'un sel indifférent ? — Ici tous les ions prennent part à l'émigration, mais les ions chromate sont en plus petit nombre Ils sont enlevés par les ions plomb qui se forment, mais ils ne peuvent plus se compléter comme autrefois, car les autres ions prennent aussi part à la conduction du courant. Ici donc l'appauvrissement en ions chromate à l'électrode a lieu plus vite. Les autres ions négatifs émigrent toujours et il faut, si les ions chromate ne sont pas à une trop grande concentration, que la couche des ions chromate voisine de l'électrode soit découverte et qu'elle renferme des ions plomb ; dans ces conditions la formation du précipité dans le voisinage immédiat de l'électrode ne peut pas avoir lieu. Cette réaction ne peut pas se faire dans des solutions de chromate pur. Ici la formation du chromate de plomb non dissociable a lieu toujours dans le voisinage immédiat des électrodes, même si le passage à l'état solide est retardé. Il existe donc une différence principale entre la réaction dans une solution de chromate pur et celle dans un « mélange bien composé », et les résultats sont proportionnés à celle-ci. Dans le premier cas, malgré la grande dilution et la faible densité, nous n'avons pu obtenir qu'un rendement de 63 $^0/_0$ et l'électrode était recouverte de chromate et de peroxyde. De plus, il est à remarquer qu'on n'observe une tension constante qu'avec les mélanges bien composés, ce qui parle aussi en faveur d'une certaine concentration limitée en ions plomb à l'anode.

Afin de mieux suivre les réactions qui se passent à l'anode on a gélatinisé l'électrolyte dans quelques expériences en petit. Pour cela on prépare à chaud une solution de gélatine à 3 $^0/_0$, on y ajoute le sel en question, puis on y plonge les électrodes et on laisse prendre le tout ensemble.

1. Solution à 1,5 $^0/_0$ K^2CrO^4. Densité : 0,0059 ampère par centimètre carré. Intensité : 0,1 amp. — Pendant l'électrolyse la cathode se recouvre de bulles d'hydrogène, qui se rassemblent et s'échappent le long de l'électrode. A l'anode, il se forme petit à petit une zone rouge, composée probablement de bichromate. En sortant l'anode du bain celle-ci est recouverte de peroxyde. Il n'y a pas formation de jaune de chrome. La tension varie entre 2,8 et 3 volts.

2. Solution à 1,5 $^0/_0$, composée de 95 $^0/_0$ $NaClO^3$ et 5 $^0/_0$ K^2CrO^4. — Même densité et intensité que plus haut. La tension monte à 1,4 volt. Il se forme immédiatement une couche de jaune de chrome à l'anode qui ne paraît pas rester directement autour de l'électrode, mais qui s'accroît peu à peu pendant l'électrolyse dans la direction de la cathode.

3. Solution à 0,08 $^0/_0$ K^2CrO^4. Même densité et tension que plus haut. — L'anode se recouvre de chromate de plomb fixé assez fortement à celle-ci, et qui semble être plus dense que celui du n° 1. Ici encore le chromate de plomb augmente dans la solution. La tension est d'environ 2,4 volts.

La dernière expérience montre que dans les solutions étendues la formation du précipité est retardée et même dans la solution gélatinisée il y a dilution plus grande, car l'électrolyte est immobilisé.

Cependant un fait ne semble pas concorder avec l'explication. Dès le début de l'électrolyse, un grand nombre d'ions chromate dans le cas des mélanges vient aussi dans le voisinage immédiat de l'électrode. Ne se forme-t-il pas ici, comme avec le chromate pur, tout de suite un revêtement de chromate et de peroxyde sur l'électrode qui empêcherait la formation ultérieure d'ions plomb ? — Dans les solutions renfermant trop peu de sel « indifférent » ceci arrive aussi, par exemple : Une solution à 1,5 $^0/_0$, composée de 50 $^0/_0$ $NaClO^3$, et 50 $^0/_0$ K^2CrO^4 n'a presque pas donné de rendement (voir plus haut). Avec certains mélanges de sels donnant de bons rendements, on devrait s'attendre aussi à voir le même phénomène se produire sur l'étude, mais il n'en est rien, les anodes restent toujours brillantes. Pour expliquer ce fait on a fait l'expérience suivante :

On a électrolysé une solution à 1,5 $^0/_0$ de K^2CrO^4 avec une densité de 0,0059 en employant des électrodes de plomb, et on a obtenu comme d'habitude une couche de plomb très adhérente, sans qu'il se soit formé trace de jaune de chrome. La tension était de 3,5 volts. Ensuite on a transporté l'anode dans un électrolyte convenable (solution à 1,5 $^0/_0$, renfermant 80 $^0/_0$ $NaClO^3$ et 20 $^0/_0$ K^2CrO^4), et on a continué l'électrolyse avec la même densité de courant. Aussitôt on voit la tension monter à 2,2 pour se maintenir à 2,0 volts en même temps que l'anode se recouvre de chromate de plomb qui se dépose au bout de peu de temps.

En examinant l'anode au bout de quelques temps, on voit que la couche noire de peroxyde a disparu en certains endroits et que là l'électrode a l'aspect brillant.

Il ressort de ceci que la couche de peroxyde se formant dans une solution de K^2CrO^4 pur ne peut pas protéger complètement l'électrode, mais a besoin d'être renouvelée constamment. Donc, si ceci n'a pas lieu, la couche de peroxyde est détruite. Il peut aussi se former une pellicule de peroxyde en certains endroits et dès le début, lors de l'emploi des mélanges de sels, qui est détruite en peu de temps. Dans d'autres cas ce phénomène doit être aussi très important, par exemple dans la formation de précipités aux diaphragmes.

Examinons maintenant la vitesse d'émigration des autres anions indifférents, et voyons si elle doit être prise en considération. Il faut l'admettre pour les phénomènes qui se produisent dès la fermeture du circuit, car plus la vitesse d'émigration de l'anion indifférent est grande, d'autant plus faible est la quantité d'ions chromate amenée à l'anode. Mais bientôt il s'établit un équilibre à l'électrode, il y a appauvrissement en ions chromate et entassement des ions négatifs indifférents et des ions plomb positifs dans la couche limite, c'est-à-dire qu'il se forme une solution concentrée du sel de plomb à l'anode. L'accumulation dure jusqu'à ce que la quantité des ions négatifs, amenés dans l'unité de temps, soit égale à celle des ions qui sont emmenés dans l'unité de temps par suite du phénomène de diffusion, en d'autres mots, il se fait un état stationnaire, caractérisé par ce que les ions négatifs sont au repos et que seuls les ions positifs voyagent.

Comme il y a proportionnalité entre la vitesse d'émigration et la vitesse de diffusion, la concentration du sel de plomb formé doit être indépendante de la vitesse d'émigration de l'ion négatif, et à ce moment des additions de quantités équivalentes de sels différents et également dissociables doivent avoir le même effet.

On peut aussi donner une explication des expériences citées plus haut, faites avec des solutions de sels, dans lesquelles à côté des ions chromates se trouvent d'autres ions indifférents de vitesse d'émigration différente. On a des ions AzO^3, ClO^3, $C^2H^3O^2$, $C^4H^7O^2$, à concentration à peu près égale, dont les vitesses d'émigration à la dilution infinie se comportent comme 60,8 : 55,3 : 35,4 : 28,3. Si les ions qui possèdent une grande vitesse d'émigration étaient plus favorables que ceux à vitesse moindre, une addition de nitrate de soude devrait agir d'une façon plus favorable qu'une addition de chlorate de soude, cette dernière plus favorablement qu'une d'acétate de soude, et d'une façon tout à fait défavorable une addition de butyrate de soude. Il semble, comme on l'a déjà montré, que la formation du précipité se fait le mieux dans la solution de nitrate, et le plus mal dans celle de butyrate ; d'autre part, la solution d'acétate ne se comporte pas d'une façon défavorable, mais plutôt plus favorablement que celle de chlorate. Dans tous les cas, il n'y a pas un rapport bien net avec les vitesses d'émigration.

Il faut aussi mentionner la présence du peroxyde à l'électrode. On doit le regarder comme produit secondaire et expliquer sa formation de la façon suivante : dès lors les premiers moments du passage du courant dans une solution de chromate concentrée l'anode de plomb se recouvre d'une couche de chromate de plomb qui empêche la formation de nouveaux ions plomb bivalents. Il y a alors dégagement d'oxygène et en même temps les traces d'ions plomb bivalents présents sont transformés en ions tétravalents et forment du peroxyde avec les ions OH. Il y a donc transformation du chromate de plomb en peroxyde de plomb d'une façon tout à fait analogue à celle qui a lieu dans les accumulateurs à plomb, où le sulfate de plomb se transforme en peroxyde. Il semble donc que ceci dépend principalement de la concentration des couches de l'électrolyte qui se trouvent dans le voisinage de l'électrode.

On peut aussi se poser une autre question : Quel est l'effet d'une forte agitation ? D'une part, elle favorise mécaniquement le dépôt du précipité, et d'autre part elle devrait aussi rendre plus difficile l'appauvrissement en chromate. Une expérience préliminaire a montré l'influence plutôt défavorable de l'agitation.

En dernier lieu, examinons aussi la constitution du jaune de chrome obtenu. On a déjà fait remarquer que de temps en temps, principalement par des lavages lents et dans des solutions concentrées, on observe un changement subit du jaune vif en un jaune orangé sale. Ceci concorde avec des observations antérieures, qui sont décrites d'une façon complète dans les *Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für* **1891**, de Fischer, p. 473. On y trouve par exemple ceci : Ce changement n'est vraisemblablement pas chimique, mais physique, et est causé par un grand nombre d'influences différentes : une trop grande concentration des solutions, une température trop haute lors de la précipitation, des acides minéraux libres, un excès de chromate. L'excès de chromate et d'acide sulfurique libre est mauvais.

D'après les expériences d'Ostwald (1) sur l'oxyde jaune et rouge de mercure on peut aussi admettre pour le chromate de plomb qu'il s'agit seulement d'un changement dans la texture cristalline. D'abord il se forme du chromate en poudre très fine, d'un jaune clair, qui passe petit à petit à l'état moins pulvérulent en prenant une couleur plus foncée. Du reste, en broyant cette dernière on obtient une poudre d'un jaune plus clair.

Depuis les travaux de Retgers, l'action des différentes additions n'est plus si surprenante, mais les expériences de Forscher ont montré par bien des exemples dans quelle proportion la forme et la grandeur des cristaux pouvaient être influencées par des additions semblant tout à fait indifférentes.

Ostwald a pu démontrer pour l'oxyde de mercure la différence de solubilité de l'oxyde jaune et rouge en se servant d'un artifice. Au lieu d'eau pure, il prend une solution de bromure de potassium, où par suite de la formation de sel double, c'est-à-dire formation de bromure de mercure non dissociable, dans les deux cas il y a augmentation correspondante de solubilité.

On a aussi essayé de différencier les jaunes de chrome de cette façon, mais jusqu'à présent on n'a pas trouvé de solvant approprié.

Dans tous les cas, il est douteux que le procédé électrolytique de préparation du jaune de chrome soit économiquement préférable au procédé purement chimique, et cette question ne se laisse pas trancher sans autre forme de procès. La chose la plus importante serait de savoir quelles nuances le procédé électrolytique permet d'obtenir. Jusqu'à présent nous ne savons pas si le chromate de plomb, préparé par voie électrolytique, a été livré au commerce.

(1) *Zeitschr. f. physik. Chemie*, XXXIV, 495, **1900**.

MÉTALLURGIE

L'emploi de l'air sec pour les souffleries des hauts fourneaux

(*Stahl und Eisen*, p. 1289, **1904**.)

A la réunion du 26 octobre 1904 de « Iron and Steel Institute », M. James Gayley a fait une conférence du plus haut intérêt sur l'emploi de l'air sec pour les souffleries des hauts fourneaux et il a rendu compte des résultats obtenus par ce procédé aux forges Isabella à Etna, localité près de Pittsburg. L'industriel aura sans doute une attitude assez réservée jusqu'à ce que la preuve irréfutable des faits énoncés ait été faite. On ne peut cependant qu'admirer l'audace de Gayley qui a immédiatement, aux prix de sacrifices importants, établi ses expériences sur un grand pied. Nous allons passer en revue les parties les plus importantes de son travail.

Gayley rappelle tout d'abord les perfectionnements récents apportés aux hauts fournaux, les améliorations apportées au réchauffement du vent, l'agrandissement et les modifications du profil du four, l'augmentation de puissance des machines soufflantes, le soin qu'on met à préparer les matières premières. Au point de vue purement métallurgique, les 8 années qui viennent de s'écouler n'ont pas apporté de progrès bien sensibles. On n'a pas diminué la dépense en combustible, ni augmenté le rendement du haut fourneau. Pendant cette période on s'est plutôt occupé des éléments mécaniques de l'appareillage et la manipulation des matières premières a été si rapidement améliorée qu'on ne peut s'attendre à de nouveaux progrès sensibles. Par contre, il est une direction dans laquelle on n'a pas encore travaillé. L'air, comme dans les anciens hauts fourneaux, est toujours soufflé avec une teneur variable en humidité.

Dans les hauts fourneaux qui traitent les minerais du Lac Supérieur, la composition d'une charge de 3240 kilogrammes correspondant à une tonne de fer, varie à peine de 10 % et son broyage est surveillé avec le plus grand soin. L'humidité des 5270 kilogrammes d'air, nécessaires au traitement de cette charge, varie d'un jour à l'autre et souvent dans le même jour de 20 à 100 %, de sorte que la marche du four, même avec les meilleures installations, est toujours incertaine et dépendante du temps. On doit obtenir, d'après Gayley, une marche très régulière en supprimant totalement ou jusqu'à une teneur insignifiante l'humidité du vent.

On ne peut comprendre les avantages qui résultent de l'emploi de l'air sec que si l'on étudie la quantité de ce gaz employée et sa teneur en humidité. Le refroidissement causé par la rupture d'une enveloppe de tuyère, accident bien connu des spécialistes et qui provoque toujours une diminution de la qualité du fer, ne dépasse que faiblement celui que provoque, pendant les étés chauds d'Amérique, l'humidité introduite dans le haut fourneau par le vent.

1 000 pieds cubes (28,3 m. c.) d'air à 1 grain d'eau par pied cube (2,3 gr. par mètre cube) apportent dans le four 1 gallon d'eau par heure (3,79 litres). Un four de grandeur moyenne 40 000 pieds cubes d'air par minute, chaque grain d'humidité par pied cube amène dans le haut fourneau 40 gallons (152 litres) d'eau à l'heure.

Les tableaux suivants donnent quelques indications sur l'humidité atmosphérique.

Le tableau I indique les teneurs déterminées au bureau météorologique de Pittsburg ; ces observations, faites sur des bâtiments élevés, ne correspondent pas exactement à la teneur au voisinage des hauts fournaux. A titre de comparaison, on a indiqué, dans le tableau II, la teneur de l'air aux forges mêmes. Les observations étaient faites à 9 heures du matin. Les variations mensuelles montrent nettement les conditions atmosphériques de la marche des hauts fourneaux aux Etats-Unis. Si ces conditions variaient peu au cours d'un même mois, l'inconvénient ne serait pas bien considérable, mais le tableau III, emprunté à la station météorologique de Pittsburg, montre que ce n'est pas le cas. On voit que, tandis que la teneur moyenne est plus faible en janvier qu'en juillet, les variations sont beaucoup plus considérables.

Mois	TABLEAU I Température moyenne	TABLEAU I Grammes H^2O par mètre cube	TABLEAU I Litres H^2O introduits par heure dans le four	TABLEAU II Grammes H^2O par mètre cube
Janvier	2,78	5,01	330,49	6,44
Février	— 0,17	4,21	277,43	6,21
Mars	8,83	7,82	515,44	7,13
Avril	10,56	6,90	454,80	7,59
Mai	16,44	11,04	727,68	10,81
Juin	22,00	13,66	900,50	16,79
Juillet	24,56	12,88	848,96	16,10
Août	23,11	11,87	782,26	16,33
Septembre	21,33	13,06	861,09	12,42
Octobre	13,56	9,20	606,40	7,36
Novembre	4,67	5,41	356,26	7,59
Décembre	2,56	5,18	341,10	6,90

TABLEAU III

Date	Janvier — Grammes H^2O par mètre cube		Juillet — Grammes H^2O par mètre cube	
	8 heures matin	8 heures soir	8 heures matin	8 heures soir
1	4,51	7,04	16,65	17,20
2	5,87	8,42	18,93	18,35
3	5,66	8,74	19,55	17,20
4	4,76	5,22	19,55	17,20
5	4,16	2,58	19,46	17,76
6	2,28	2,58	14,95	18,95
7	2,67	3,84	20,19	17,18
8	3,43	4,32	18,35	16,65
9	4,51	5,04	15,59	13,66
10	4,16	4,32	17,20	14,61
11	4,00	5,04	18,35	17,20
12	3,57	4,32	15,48	14,61
13	2,28	3,5-	13,66	11,13
14	3,70	4,16	12,77	13,20
15	3,84	4,51	13,20	11,94
16	4,69	5,22	14,61	14,61
17	5,64	7,57	17,76	18,35
18	4,16	3,04	16,65	16,65
19	2,58	2,67	18,95	17,20
20	3,29	4,85	17,20	16,65
21	4,85	4,32	17,76	16,97
22	4,32	4,32	15,59	13,20
23	2,09	2,69	17,09	14,61
24	2,28	4,85	15,09	14,05
25	1,59	4,21	13,92	17,80
26	1,40	2,28	17,76	16,84
27	1,29	2,02	18,35	17,20
28	1,66	1,61	15,09	13,20
29	1,75	1,84	14,12	11,52
30	2,19	2,58	13,20	14,61
31	1,61	3,24	15,09	11,94

Outre ces variations périodiques, il y a encore lieu de tenir compte de celles qui se produisent subitement, d'une heure à l'autre, du fait de condensations atmosphériques ou de la marche elle-même. Dans cette dernière cause rentre l'échappement de la vapeur des chaudières à l'air et le refroidissement à l'eau des scories.

Nombre de techniciens se sont occupés de l'influence sur la marche des hauts fourneaux de l'humidité atmosphérique et ont calculé la chaleur nécessaire à sa volatilisation (les estimations sont en général beaucoup trop faibles) ; ils sont toujours arrivés à cette conclusion que son élimination ne compenserait pas les frais qu'elle nécessite. Cette conclusion est évidemment basée sur la quantité de combustible nécessaire pour dessécher l'air pris en dehors de l'atelier des souffleries. Mais le point important c'est surtout de supprimer les variations de l'humidité et ainsi l'excès de chaleur nécessaire pour les compenser. On reconnaît cet inconvénient dans tous les hauts fourneaux par la variation de la température du vent et par la teneur en silicium de la fonte.

On s'est souvent étonné que l'on ne fasse pas en hiver une plus grande économie de combustible sur l'été, étant donné que l'humidité atmosphérique est beaucoup moindre. Cela provient de ce que les souffleries n'aspirent pas l'air au degré d'humidité indiqué par les bulletins météorologiques. En été, portes et fenêtres sont ouvertes et l'état hygrométrique est à peu près le même à l'intérieur et à l'extérieur. En hiver tout est fermé et l'air se charge de la vapeur provenant des fuites des machines. Un grand nombre d'expériences ont montré qu'il n'y a pas grande différence entre l'humidité du vent en hiver et en été. Le tableau IV confirme ce fait. En comparant les tableaux II et IV, on pourrait voir un avantage à placer à l'extérieur les tuyaux d'aspiration. Gayley ne croit pas que cela soit exact, l'air des ateliers est plus humide mais sa teneur varie moins que celle de l'air extérieur en hiver ; or, ce sont précisément ces variations qui constituent le gros inconvénient pour la marche du haut fourneau. On ne peut réaliser un progrès qu'en régularisant cette teneur.

Après nombre d'essais, Gayley s'est décidé pour la dessiccation de l'air par le froid.

Comme nous l'avons dit, l'installation a été effectuée au haut fourneau Isabella. Le vent est amené par 12 tuyères de 152 millimètres de diamètre.

Les réchauffeurs d'air sont au nombre de 4. Les trois souffleries ont les dimensions suivantes : cylindre de vapeur 1 118 millimètres de diamètre ; cylindre à air 2 134 millimètres de diamètre et 1 524 millimètres de course.

Le réfrigérant est garni intérieurement de plaques de liège comprimé. Les machines à ammoniaque livrées par la « York Mtg. C° Pa » ont les dimensions suivantes : diamètre du cylindre à haute pression 724 millimètres ; du cylindre à basse pression 1 422 millimètres ; du cylindre de compression 571 millimètres, course 914 millimètres. On a installé deux compresseurs dont l'un est toujours en

réserve. Cette précaution est nécessaire ; on ne pourrait sans danger alimenter subitement à l'air humide un haut fourneau fonctionnant à l'air sec ; en outre on peut employer le second compresseur lorsque l'air est très humide. Le récipient pour la solution saline renferme environ 20 rangées de tubes. Ces tubes sont immergés dans une solution de chlorure de calcium de densité 1,21. La solution qui revient du réfrigérant coule dans le haut du récipient, est refroidie par l'ammoniaque qui se détend entre les tubes internes et externes, est reprise par une pompe qui la refoule dans le tube interne et la repasse dans les tubes du réfrigérant. L'ammoniaque arrive à la partie inférieure des tubes et chemine en sens inverse de la solution qu'elle refroidit. En tout on emploie 152 000 litres de solution saline.

TABLEAU IV

Hiver		Eté	
Mois	Grammes H^2O par mètre cube	Mois	Grammes H^2O par mètre cube
Janvier	10,35	Avril	9,66
Février	10,58	Mai	9,43
Mars	10,81	Juin	14,72
Octobre	14,72	Juillet	11,96
Novembre	10,58	Août	15,41
Décembre	11,50	Septembre	13,11

Chaque rangée verticale comporte 75 tubes de 51 millimètres de diamètre et de 6 millimètres de long et il y a 60 rangées, la longueur totale des tubes est donc de 27 000 mètres. Les tubes de deux rangées consécutives sont montés en chicane pour assurer un meilleur échange de température avec l'air. Le tuyau d'amenée de la solution est un tube de 4 pouces, celui de départ de 6 pouces. La direction de la solution saline est inverse de celle du courant d'air. Afin d'éviter que la glace provenant de l'humidité de l'air se dépose inégalement, on a installé dans le réfrigérant des souffleries et des ventilateurs électriques. Suivant son degré d'humidité, l'air arrivant cède l'eau qu'il renferme sous forme liquide ou solide au contact des tubes inférieurs et sous forme solide uniquement au contact des tubes supérieurs. L'air sort par le dessus de la caisse réfrigérante, à une température voisine de celle-ci, et est dirigé, avec une humidité pratiquement constante, sur la machine soufflante. Quand les tubes sont recouverts de glace, on évacue la solution froide dans un récipient *ad hoc* et on la remplace par de l'eau chaude. La glace est ainsi fondue en quelques minutes. On remet alors l'appareil en service.

Cette installation n'est pas un appareil d'essai, elle a été construite pour la marche normale d'un haut fourneau, sans quoi l'on n'en pourrait déduire aucun résultat utile ; elle a été mise en marche le 11 août 1904.

Le haut fourneau produit un fer, destiné au Martin basique, qui tient moins de 1 $^0/_0$ de silicium. La charge consistait en parties égales de minerai de Mesaba et de minerai rouge de Michigan. La teneur en fer était de 53,5 $^0/_0$, le coke renfermait 10,5 à 12,5 $^0/_0$ de cendres. Pour étudier l'effet du système, Gayley décida de ne rien modifier des conditions de marche du haut fourneau pendant toute la période d'essais. Comme terme de comparaison il prit les résultats obtenus du 1er au 11 août, avec l'air atmosphérique. A partir de ce jour-là, on marcha à l'air sec. La charge, durant la première période, fut de 4 590 kilogrammes de coke, 9 000 kilogrammes de minerais, 2 250 kilogrammes de calcaire. Le 11 août on augmenta la charge de 5 $^0/_0$ en remplaçant un tiers du vent soufflé par de l'air sec. Ce seul changement rendit les parois plus lumineuses et la scorie plus chaude. La marche restant satisfaisante malgré la proportion plus forte de minerai, on éleva encore celle-ci de 5 $^0/_0$ en augmentant peu à peu la quantité d'air sec jusqu'à l'employer exclusivement à partir du 25 août. La charge était alors composée de 4 590 kilogrammes de coke, 10 800 kilogrammes de minerai et 2 700 kilogrammes de calcaire. On avait donc réalisé en deux semaines une augmentation du minerai traité de 20 $^0/_0$. Les résultats de la marche du 1er au 11 août et du 25 août au 9 septembre sont consignés dans le tableau V.

L'avantage du procédé ressortit d'une façon particulièrement nette pendant une période de trois jours de pluie. Pendant celle-ci on dut augmenter la quantité de combustible pour un haut fourneau très voisin de celui d'Isabella alors que ce dernier ne nécessitait aucune modification. Le 10 septembre on dût, par suite d'une réparation à l'appareil réfrigérant, diminuer la proportion de minerai, mais on la rétablit ensuite et l'on obtint du 17 au 30 septembre, une proportion moyenne de 459 tonnes, avec une consommation moyenne de 778 kilogrammes de coke par tonne de fer.

Pendant une période de treize jours la variation moyenne produite dans l'humidité de l'air par le réfrigérant fut de 13 grammes par mètre cube. Il abaissait à 4 grammes par mètre cube la teneur en eau de l'air. Pour 1 tonne de fer produite, on éliminait en moyenne 31 kilogrammes d'eau, ce qui correspond à 10 436 kilogrammes par 24 heures. Ce poids est calculé d'après le volume du vent soufflé. D'autre part, quatre jours durant on recueillit l'eau condensée, la quantité journalière moyenne fut de 9 702 kilogrammes chiffre, voisin du précédent. La pratique a montré qu'il faut, tous les trois jours environ, faire fondre la glace autour des tubes. C'est dans ce but que, comme nous l'avons dit, tout le faisceau tubulaire est divisé en trois parties, dont chaque jour on en nettoie une, de façon que la

marche reste continue. A mesure qu'on employait une plus forte quantité d'air sec, il devenait nécessaire de diminuer le nombre de tours du ventilateur alimentant les tuyères, car l'air aspiré était à une température inférieure à celle de l'atmosphère et, par conséquent, renfermait, à volume égal, un poids supérieur d'oxygène, ce qui rendait trop vive la marche du four. Avant l'emploi d'air sec, le ventilateur tournait à 114 tours et fournissait 1 133 mètres cubes d'air par minute, ces chiffres tombèrent peu à peu à 96 et 963. Dans ces conditions on brûlait 1 % de coke eu plus qu'auparavant et l'on produisait 90 tonnes de plus. La diminution de vitesse du ventilateur provoqua, en outre, une hausse de la température du vent de 66°. Celle-ci ne dépassait pas 466° en raison de l'exiguïté des orifices de sortie.

TABLEAU V

Date	Fer produit (tonnes)	Coke consommé (kilogrammes)	Date	Fer produit (tonnes)	Coke consommé (kilogrammes)
1er août	365,76	995	7 août	352,55	952
2 »	372,87	950	8 »	365,76	905
3 »	377,95	938	9 »	384,05	951
4 »	378,97	960	10 »	357,63	1 043
5 »	392,18	904	11 »	310,90	1 020
6 »	345,44	1 026			
Moyenne . . .	363,73	966	Moyenne . . .	363,73	966
		Air sec			
25 août	469,39	795	2 septembre	479,55	739
26 »	448,06	833	3 »	465,33	742
27 »	484,63	751	4 »	427,74	828
28 »	524,26	658	5 »	457,20	816
29 »	411,48	793	6 »	406,40	757
30 »	448,06	812	7 »	406,40	780
31 »	469,39	675	8 »	403,35	878
1er septembre . . .	479,55	778	9 »	479,55	739
Moyenne . . .	454,15	777	Moyenne . . .	454,15	777

L'analyse des gaz, effectuée pendant la période de dix jours précédant la mise en marche du nouveau système, donna en moyenne 22,3 % CO et 13 % CO^2, à la température moyenne de 280°. Avec l'air sec on obtint 19,9 % CO et 16 % CO^2 à la température moyenne de 190°. Cette réduction de la température est une conséquence nécessaire de la concentration plus grande de la chaleur dans le creuset et de l'augmentation de poids de la charge ; elle constitue une économie importante. Un autre avantage de l'emploi de l'air sec réside dans une perte moindre en minerai, en poudre, en marche ordinaire, celle-ci, surtout sensible pour le minerai de Mesaba, était, au haut fourneau d'Isabella, de 5 % ; l'emploi de l'air sec la réduisit à moins de 1 %. En outre, il est probable qu'il se produit une diminution de la teneur en phosphore et il est possible, en raison de la régularité de la marche, de diminuer la proportion de silicium sans augmenter celle de soufre. Voici quelques chiffres sur les économies réalisées. Avant l'emploi de l'air sec, les diagrammes de force indiquaient 900 H. P., après 671 H. P. ; soit 239 H. P. par machine ou 687 H. P. au total. Les diagrammes du compresseur à ammoniaque marchant à 45 tours indiquaient 230 H. P. par machine, soit au total 460 H. P. A cela il faut ajouter 75 H. P. pour ventilateurs, pompes etc,, le total général est donc de 535 H. P. L'économie réalisée parait donc supérieure à la dépense de force de l'installation déshydratante. Mais ces résultats ne peuvent être considérés comme définitifs encore, en raison de l'irrégularité des mesures effectuées. Les essais ont, en tout cas, prouvé qu'en employant l'air sec, indépendamment de l'économie réalisée, le haut fourneau marche plus régulièrement et que le fer obtenu est aussi plus régulier comme aspect et comme composition. Cela est surtout important pour la fonte, dont l'aspect a une grande importance pour la vente. Depuis le 11 août 1904, on n'a pas eu d'accident sérieux dans la marche du nouveau procédé.

Gaeyley croit qu'on aurait aussi avantage à appliquer l'air sec au Bessemer car dans ce convertisseur on introduit de grandes quantités d'air d'humidité variable, la charge en est refroidie et les propriétés du produit en souffrent. Il arrive que, pendant l'été, il faut une teneur en silicium plus élevée pour maintenir au degré voulu la température du bain et c'est précisément à cette époque qu'il est plus difficile d'obtenir ces hautes teneurs. Par l'emploi de l'air sec on peut maintenir la température voulue même avec peu de silicium et, comme pour le haut fourneau, diminuer la consommation de coke. Gayley estime même qu'on pourrait généraliser cette application à tous les procédés qui consomment de fortes quantités d'air, fusion du cuivre, procédé Bessemer pour le cuivre, four Martin, four à coupole, etc.

Etudes sur les causes d'explosion des hauts fourneaux.

Par **M. Bernhard Osann**

(*Stahl und Eisen*, XXIII, 773.)

Les explosions de haut fourneau ont été récemment le sujet d'une intéressante communication de Schilling (Oberhausen) à la réunion de printemps de la Société des métallurgistes allemands (1). Cette communication, accueillie avec le plus vif intérêt, ayant dû être abrégée en raison du manque de temps, je me propose de revenir sur ce sujet, espérant que ces données intéresseront les techniciens.

L'expression d'explosion appliquée aux accidents de haut fourneau ne doit pas être prise dans toute son acception scientifique ; il ne s'agit pas d'explosions réelles mais d'accidents accompagnés des mêmes phénomènes accessoires que les explosions réelles.

L'engorgement d'un haut fourneau est occasionné par des accrocs qui retardent ou même empêchent totalement la chute des charges introduites. Sur ce point il n'y a pas de contestations possibles mais il n'en est pas de même sur la question de savoir par quoi sont déterminés ces accrocs. Il est toutefois certain que les minerais fins et une marche lente ou un arrêt, augmentent la tendance du haut fourneau à l'engorgement.

On sait en outre que les minerais riches et facilement réductibles ont plus de tendance à produire l'engorgement que les minerais pauvres et difficilement réductibles ; à ce sujet je renvoie le lecteur à ma communication antérieure (2).

L'engorgement d'un haut fourneau peut se manifester de différentes manières et certains métallurgistes parleront d'obstruction du haut fourneau là où d'autres se refuseront à employer cette expression. Un véritable engorgement suppose toujours la formation d'un espace vide à l'intérieur de la colonne formée par les charges successives.

Supposons l'obstruction produite dans ces conditions. Comment s'expliquent maintenant les explosions fréquemment observées ?

Schilling admet que ces explosions sont occasionnées par la combustion de carbone finement divisé suivant la réaction :

$$C + CO^2 = 2\,CO$$

Ce carbone s'accumulerait en grandes quantités en raison de la marche lente du four et sa combustion se produirait instantanément lorsque la charge tombe dans un espace rempli de gaz chauds. Cette combustion rapide fournissant un grand volume de gaz, ceux-ci se créeraient un passage en projetant violemment les matières accumulées dans le haut fourneau.

Telle est l'explication donnée par Schilling ; mais si l'on se rapporte à la description exacte donnée par lui, on voit qu'il s'est trouvé en présence d'une explosion occasionnée par des poussières. Si l'on considère la violence des explosions de ce genre et la ténuité des particules de carbone séparées des gaz, on est tout de suite porté à admettre cette explication.

D'ailleurs les explosions occasionnées par des matières pulvérulentes sont malheureusement fréquentes. Vers la fin de 1880, une très violente explosion eut lieu aux moulins de Hamel qui tua plus de dix personnes. On chercha vainement la présence de mélanges gazeux explosibles dans les silos servant à conserver les grains. Le point de départ de l'explosion fut reconnu dans un conduit servant à dégager de l'air chargé de fines possières de farine, mais on ne put établir comment cette farine avait pu s'enflammer.

Les explosions de poussières sont également fréquentes dans les fabriques de poudre ; la poussière de soufre explose à 260°, la poussière de colophane à une température encore plus basse. Dans les mines de charbon, la présence des poussières est un danger perpétuel qui occasionne de très graves accidents.

Le professeur Heise, de l'Académie des Mines de Berlin, s'est longtemps occupé de cette question (3). D'après ses expériences, une explosion de poussières de charbon exige trois conditions : 1° La poussière doit être mise en suspension dans l'air ; 2° Elle doit être enflammée ; 3° L'air doit être soumis à une compression au moment même où l'inflammation se produit.

Les explosifs, notamment ceux à base de compositions fusantes, réalisent simultanément les conditions 2 et 3. Sans la compression de l'air même, une flamme chaude et une quantité considérable de chaleur ne peuvent produire une explosion de poussière de charbon. L'explosion se produit beaucoup plus fréquemment lorsque la cartouche explosive est placée contre le plafond d'une galerie de mine au lieu d'être simplement posée sur le sol, car dans le premier cas la compression de l'air est bien plus efficace. Ce fait explique les différentes façons de se comporter d'une seule et même substance explosive vis-à-vis du grisou ou de la poussière de charbon.

On rencontre toutes ces conditions lorsque les charges d'un haut fourneau sont projetées à l'extérieur. Le carbone, finement divisé, est entassé en grande quantité dans les régions supérieures du haut fourneau et a traversé les charges accumulées, ce qui l'a mis en suspension dans les gaz. L'intérieur du haut fourneau est porté à très haute température et la charge descendante exerce une compression sur les gaz. En réalité cette compression est de beaucoup inférieure à celle que produit une matière explosive au moment de sa combustion mais elle peut devenir suffisante en raison de la tem-

---

(1) *Stahl und Eisen*, **1903**, p. 623.
(2) *Stahl und Eisen*, **1901**, n° 23, et **1902**, n° 5.
(3) Glückauf, **1898**, n[os] 34 à 37. *Etudes complémentaires sur les explosifs de sûreté.*

pérature élevée. Il ne manque qu'un oxydant énergique pour qu'une explosion se produise. Tandis que dans les mines de houille, l'air nécessaire à la combustion est présent en grand excès, même dans le cas d'une mauvaise ventilation, il n'existe pas, du moins en quantité suffisante, dans les hauts fourneaux.

Il ne reste donc que la dissociation du gaz carbonique, comme l'admet Schilling ; mais cette dissociation, qui s'accomplit certainement, ne saurait donner lieu à une explosion, car elle absorbe elle-même de la chaleur pour s'effectuer.

Il n'est pas douteux que l'oxygène libre puisse parvenir jusqu'à l'espace libre existant dans un haut fourneau engorgé. A mesure que l'engorgement se prolonge, la couche de coke traversée par l'air injecté devient de plus en plus faible ; il arrive un moment où l'oxygène libre arrive en contact avec le carbone pulvérulent et il peut à ce moment occasionner la projection des charges accumulées au-dessus du point où s'est produite l'obstruction.

Malgré cette possibilité, il est très peu vraisemblable que l'oxygène existe en quantité suffisante dans l'atmosphère du haut fourneau pour assurer la combustion d'aussi importantes quantités de carbone pulvérulent. On sait d'ailleurs que la combustion explosive d'un mélange de gaz et d'air ne s'effectue que tant que la proportion des deux gaz est comprise entre d'étroites limites. Des essais effectués par Dugald Clerk au sujet des moteurs à gaz ont donné les résultats suivants : 1 volume de gaz, 4 volumes d'air, durée de l'explosion 0,16 seconde, température développée 1595° ; 1 volume de gaz, 5 volumes d'air 0,055 seconde 1812° ; 1 volume de gaz, 6 volumes d'air 0,04 seconde 1792°.

Si l'on augmente encore la quantité d'air, on se trouve de nouveau dans des conditions défavorables ; la quantité d'air théoriquement nécessaire pour assurer la combustion complète d'un mètre cube de gaz est 5,5 m. c.

On peut conclure de ces essais qu'il ne suffit pas qu'une fraction du carbone trouve l'oxygène nécessaire à sa combustion, mais qu'il est nécessaire qu'il y ait autant d'oxygène présent qu'en exige la quantité totale de poussière de charbon. Il me semble extrêmement invraisemblable que ce cas se présente jamais.

Nous savons que la réaction

$$C + CO^2 = 2\,CO$$

s'effectue d'une façon continue dans le haut fourneau. Elle a pour conséquence une importante perte de chaleur, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

1 kilogramme de C brûlant pour donner CO fournit . . .	2 473 calories
$\frac{11}{3}$ kilogr. CO^2 décomposés pour donner $\frac{7}{3}$ kilogr. CO absorbent $\frac{7}{3}$, 2 403 calories, soit.	5 607 »
Perte de chaleur pour 1 kilogramme de carbone.	3 134 calories

Cette réaction ne peut donc s'effectuer qu'autant qu'on lui fournit de la chaleur. Dans le haut fourneau, cette chaleur provient de la combustion du coke, mais elle ne peut jamais être cédée assez rapidement pour produire la combustion explosive de la poussière de charbon. Une explosion ne peut se produire que lorsque le dégagement de chaleur est plus considérable que l'absorption.

La comparaison des explosifs se fait d'après leur température d'explosion obtenue par le calcul. Voici quelques chiffres à ce sujet.

Dynamite au Kieselguhr	2 907°
Dynamite-gélatine	2 984°
Roburite.	1 616°
Westphalite	1 806°

La température d'explosion se calcule d'après l'expression $t = \frac{Q}{c}$, Q étant la quantité de chaleur (en calories) mise en liberté par la transformation de la combinaison chimique et c la chaleur spécifique moyenne des composés qui prennent naissance. Les explosifs dits de sûreté sont ceux dont la température est très basse, de façon à ce qu'ils n'entraînent pas la combustion de la poussière de charbon ou l'explosion du mélange d'air et de gaz hydrocarbonés.

Dans notre cas, Q est négatif, t l'est donc aussi, ce qui indique bien qu'une telle réaction ne saurait devenir explosive.

Prenons, par exemple, les réactions aluminothermiques comme point de comparaison. Ces réactions sont très violentes, presque explosives et reposent sur ce fait que la chaleur de combustion de l'aluminium est très supérieure à celle qui est nécessaire pour la réduction de l'oxyde métallique employé.

Si l'on ajoute au mélange un corps dont l'échauffement et la fusion nécessitent de la chaleur, la réaction est ralentie ou même empêchée lorsque la quantité de chaleur absorbée devient par trop considérable.

Les considérations qui précèdent montrent que la cause des explosions de haut fourneau ne doit pas être cherchée dans la combustion explosive du carbone pulvérulent. Les faits observés et décrits par Schilling peuvent s'expliquer par une action toute physique et par l'application des plus élémentaires lois de la mécanique.

Si nous appelons G le poids de la colonne de matières existant dans le haut fourneau au-dessus du

point où s'est produit l'engorgement et h la hauteur libre existant dans le haut fourneau, le travail produit par la chute des charges accumulées est donné par l'expression :

$$L = M \frac{v^2}{2} \quad \text{et comme} \quad v = \sqrt{2gh}$$

$$L = G. h \text{ en kilogrammètres.}$$

Ce travail est employé à comprimer les gaz existant dans l'espace libre produit par l'engorgement ; une fraction sert à vaincre les frottements qui se produisent contre les parois du haut fourneau ou entre les matières constituant la charge. La compression des gaz s'effectue adiabétiquement car les parois épaisses du haut fourneau laissent difficilement passer la chaleur et les pertes possibles sont largement compensées par la chaleur rayonnée par les masses de coke incandescente.

Dès que le travail fourni par la chute de la colonne de minerai et de coke est consommé, les gaz comprimés cherchent à se détendre. Leur expansion chasse violemment les charges accumulées au-dessus d'eux et celles-ci en retombant détruisent tout ce qui se trouve sur leur passage.

Je prendrai comme exemple de calcul l'explosion de Seraing décrite par Schilling. Le haut fourneau fabriquait environ 200 tonnes par jour de fonte pour Bessemer ; son diamètre à la partie supérieure était de 5,3 m. correspondant à une surface de 22 mètres carrés. Après l'explosion, la profondeur du haut fourneau non occupé par la charge était de 8 mètres et le volume des matières projetées 100 mètres cubes environ. Après l'explosion, la capacité libre du haut fourneau était donc 8 × 22 = 176 mètres cubes. Le volume de la partie libre en raison de l'obstruction était donc 176 — 100 = 76 mètres cubes occupant une hauteur de $\frac{76}{22}$ = 3,50 m. La hauteur de chute de la charge, au moment où l'engorgement a cessé était donc de 3,50 m.

Si nous admettons que l'obstruction s'est produite vers le milieu de la hauteur du haut fourneau, la colonne de matière existant au-dessus de l'espace libre avait environ 14 mètres de hauteur et un volume de 14 × 22 = 308 mètres cubes. Si l'on admet qu'un mètre cube de charge pèse 1 000 kilogrammes (ce qui est très admissible dans le cas présent, le haut fourneau étant alimenté de minerai riche et le minerai pulvérulent remplissant tous les interstices), le poids total de la charge était de 308 000 kilogrammes. Le travail développé par une chute de 3,5 m. de hauteur d'une masse de ce poids est de G h = 308 000 × 3,5 = 1 078 000 kilogrammes. Les 100 mètres cubes de matières projetées pesaient, à raison de 800 kilogrammes par mètre cube, 80 000 kilogrammes ; si l'on admet qu'ils ont été projetés à une hauteur de 10 mètres, hauteur largement suffisante pour expliquer les dégâts produits par leur chute, cette projection a exigé un travail de 800 000 kilogrammètres. La différence 1 078 000 — 800 000 = 278 000 kilogrammes représente la fraction de l'effort employée pour vaincre les frottements, briser les fragments de matières constituant la charge et ébranler le haut fourneau.

Il est aisé de comprendre qu'un appareil de Parry à trémie et cône obturateur soit brisé dans de telles conditions ; l'effet est le même que si l'appareil avait été soumis à l'action de la même masse tombant de 10 mètres de hauteur.

La compression des gaz occasionnée par la chute de la charge est considérable. Si nous négligeons les frottements sur les parois du four et calculons comme s'il s'agissait d'un piston se mouvant sans frottement dans un cylindre, nous avons :

$$p. h. f. 10\,000 = G. h \qquad p = \frac{G}{f. 10\,000}$$

h) Désignant la hauteur de chute en mètres ;
g) Le poids de la matière tombant exprimé en kilogrammes ;
f) La surface de la section du haut fourneau en mètres carrés ;
p) La pression moyenne des gaz pendant la compression.

Dans notre exemple on a :

$$p = \frac{308\,000}{22,10000} = 1,4 \text{ atmosphère.}$$

La pression finale était donc 2 atmosphères. Il est évident qu'il n'y a qu'une fraction de cette pression qui agit efficacement.

Il nous reste encore à examiner comment il peut se faire que l'engorgement d'un haut fourneau puisse se manifester de tant de façons diverses.

On doit d'abord se demander pourquoi un haut fourneau s'obstrue et comment la voûte formée par les charges accumulées se rompt. J'ai vu des hauts fourneaux obstrués pendant 18 heures et plus et pendant ce temps on ne constatait aucun dégagement de gaz au gueulard. L'introduction d'air faite par la partie inférieure devait être continuée jusqu'au moment où le mélange gazeux existant au-dessous de la voûte d'obstruction contenait de l'oxygène libre, lequel avait alors pour conséquence la rupture de celle-ci.

Dans d'autres cas, j'ai vu des obstructions ne se manifester que par l'absence de diminution de volume des charges introduites dans le haut fourneau. L'introduction et le départ de l'air s'effectuaient normalement ainsi que l'écoulement des scories. Les engorgements de ce genre cessent rapidement d'eux-mêmes, mais ils ont toujours pour conséquence l'obtention d'une fonte de mauvaise qualité. D'après l'hypothèse de Schilling, des obstructions de cette nature doivent sembler inexplicables. Elles ont pour conséquence la destruction de la prise de gaze et de l'appareillage du gueulard, bien que rien de particulier ne les signale à l'attention du personnel. Mon opinion est que les obstructions de ce

genre se produisent dans la partie supérieure du haut fourneau : la voûte formée par les matières chargées est maintenue par son propre poids et prend point d'appui sur les parois du haut fourneau. Les charges introduites ne peuvent descendre, mais les gaz traversent la voûte sans difficulté.

Au contraire, lorsque l'obstruction se produit dans la partie inférieure du haut fourneau, la voûte qui prend naissance est en quelque sorte cimentée par des matières à demi fondues qui réunissent et consolident les éléments de la charge. Lorsque l'écroulement de la voûte a lieu, la haute colonne de matières tombe avec violence dans l'autel presque vide. Le dégagement des gaz comprimés est fortement gêné par la haute colonne de matières qu'ils ont à traverser pour arriver à la partie supérieure et lorsqu'ils ont vaincu cette grande résistance leur vitesse est devenue très faible et leurs effets mécaniques sont peu considérables. Lorsque l'obstruction s'est produite dans la partie supérieure, le choc des matières qui tombent est amorti et réparti par celles qui se trouvent au-dessous en quantité considérable ; par contre, les gaz comprimés ne rencontrant qu'une faible résistance et n'ayant pas un grand frottement à vaincre projettent une importante quantité de matières, lesquelles exercent leurs effets sur le gueulard. En résumé, les obstructions se produisant à la partie inférieure mettent tout le haut fourneau en danger de destruction, tandis que celles qui se produisent à la partie supérieure menacent surtout le gueulard.

Tout ce qui précède est assez problématique, car on peut objecter avec raison que lorsque l'engagement se produit à la partie supérieure, la chute de la charge s'effectue avec plus de violence en raison de la section croissante du haut fourneau en cet endroit. Au contraire, lorsque l'obstruction se produit à la partie supérieure, la chute de la charge s'effectue avec plus de violence en raison de la section croissante du haut fourneau en cet endroit. Au contraire, lorsque l'obstruction se produit dans la partie inférieure, la section de l'autel qui va en se rétrécissant et le commencement d'agglomération des matières opposent une plus grande résistance à la chute de la colonne de matières.

En pratique, les effets d'une obstruction varient beaucoup suivant l'état de conservation du haut fourneau et suivant les parties endommagées. Il est fréquemment arrivé qu'un haut fourneau se démolisse en marche normale, il est donc aisé d'admettre qu'un engorgement même faible peut suffire à amener cet accident.

Tant que l'on ne pourra empêcher qu'il se produise des accrochements de matières aux parois du haut fourneau, on ne pourra éviter qu'il se produise des engorgements et, lorsqu'ils se produisent, on est impuissant à les faire cesser. D'après le rapport de Schilling, le dispositif de Langen pour recueillir les gaz n'évite nullement les accidents. Tout ce que l'on peut faire, c'est de veiller à ce que le haut fourneau soit établi dans de bonnes conditions de stabilité et sur des fondations solides. On doit, en plus, surveiller le refroidissement par l'eau, surtout à mi-hauteur, dans la zone la plus exposée à l'action destructive des alcalis, lesquels forment avec les matériaux réfractaires des silicates alcalins très fusibles.

Les graves accidents qui se sont produits, celui de Hattingen par exemple, doivent avoir pour conséquence de perfectionner le mode de construction actuellement employé et d'augmenter leur résistance par l'adoption de dispositifs spéciaux tels que le blindage proposé par Burger.

En ce qui concerne le traitement des minerais en poussier on n'est pas aussi près d'y renoncer que semble le croire Schilling. D'ailleurs, les conditions locales ne se prêtent pas toujours à ce que le minerai fin ne forme qu'une faible fraction de la charge de minerai.

Cette question est extrêmement importante et il est à désirer qu'elle reçoive bientôt une solution satisfaisante. Je me propose de revenir sur ce sujet et souhaite que la présente communication contribue à éclairer la question des obstructions de hauts fourneaux.

Sur l'action du carbone, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique sur le fer et ses oxydes

Par MM. **E. Baur** et **A. Glaesna**

(*Stahl und Eisen*, XXIII, 556).

Les réactions qui s'accomplissent dans le haut fourneau et le mode de réduction des minerais de fer sont fort mal connus jusqu'ici. A l'occasion d'un récent travail sur ce sujet (1) nous avons signalé les fréquentes contradictions que l'on rencontre dans les ouvrages classiques et les nombreuses explications erronées données par divers auteurs. Notre but est d'exposer ici les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et de les comparer avec les indications des manuels de façon à éclairer l'opinion des métallurgistes.

En ce qui concerne les oxydes de fer nous ne considérons que l'oxyde ferrique, l'oxyde magnétique et le protoxyde et nous examinerons d'abord l'action de l'oxyde de carbone. La réduction de l'oxyde ferrique par l'oxyde de carbone a déjà été étudiée par Braitwaite ; cet auteur conclut qu'à la température du rouge sombre l'oxyde ferrique en excès transforme complètement l'oxyde de carbone en gaz carbonique. Il nous restait encore à étudier les deux réactions :

(I) $$FeO + CO = Fe + CO^2$$

(II) $$Fe^3O^4 + CO = 3\,FeO + CO^2$$

---

(1) *Z. für. physikalische, ch*, XLIII, 354.

(2) *Chem. News.*, LXXII, 211.

Le gaz carbonique formé dans ces deux réactions agit à son tour comme oxydant sur le fer ou l'oxyde ferreux si bien que l'on se trouve en présence de réactions réversibles suivantes :

(I *a*) $$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO^2$$

(II *a*) $$Fe^3O^4 + CO \rightleftarrows 3\,FeO + CO^2$$

Nous avons donc étudié les conditions d'équilibre de ces deux réactions, c'est-à-dire que nous avons établi le rapport de concentration $\frac{CO}{CO^2}$ à différentes températures dans le cas de FeO et Fe ou Fe^3O^4 et FeO.

L'appareil employé pour ces déterminations se composait d'un tube en porcelaine fermé à une extrémité et entouré d'un fil en platine de faible diamètre. Dans ce fil on faisait passer un courant électrique réglable au moyen d'un rhéostat. Dans le tube on introduisait une nacelle en porcelaine remplie soit d'un mélange de FeO et Fe^3O^4 soit de Fe et FeO.

L'isolement thermique du tube était obtenu en l'entourant d'un mélange de magnésie et de sable ; on obtenait dans ces conditions des températures variables à volonté et comprises entre 330 et 990°. Le tube était rempli soit d'oxyde de carbone, soit de gaz carbonique et, au bout d'un temps connu, on déterminait par l'analyse la composition du mélange gazeux correspondant à l'état d'équilibre existant dans le tube à la température considérée.

Les résultats ainsi obtenus ont servi à construire des courbes ; les ordonnées sont relatives à la proportion de gaz carbonique en volumes pour cent, les abscisses à la température de l'expérience. L'une de ces courbes était relative au mélange $FeO + Fe^3O^4$, l'autre au mélange Fe + FeO ; chacune d'elles permettait de déterminer la composition du mélange gazeux $CO^2 + CO$ en équilibre à une température comprise entre 330 et 990° soit avec $FeO + Fe^3O^4$ soit avec Fe + FeO.

Le °/₀ de CO en volume s'obtient aisément en retranchant de 100 le °/₀ correspondant de CO^2.

On sait qu'en présence de certains corps, l'oxyde de carbone se décompose suivant l'équation :

$$2\,CO = CO^2 + C$$

Cette réaction n'est jamais complète mais comme les précédentes, elle a pour terme un état d'équilibre ; nous avons ici deux phases (la phase du carbone et la phase des gaz) et deux constituants (C et O) ; la loi des phases indique que dans ces conditions il y a deux solutions possibles. Si nous prenons par exemple la pression égale à une atmosphère nous obtiendrons pour les diverses températures diverses valeurs pour le rapport de concentration $\frac{CO}{CO^2}$. Boudouard (1) a effectué ces déterminations. Si la pression augmente l'équilibre :

$$2\,CO \rightleftarrows CO^2 + C$$

est détruit en faveur du gaz carbonique, c'est-à-dire qu'à une même température il se forme plus de gaz carbonique.

La courbe déterminée par Boudouard coupe la nôtre en deux points correspondant à des températures auxquelles le carbone est stable en présence de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique et, d'une part, du fer et du protoxyde de fer, d'autre part, de l'oxyde ferrique et de l'oxyde magnétique. Ce fait s'explique aisément si l'on songe que dans ces cas on a trois constituants et quatre phases et qu'un équilibre stable ne peut être obtenu qu'à une température déterminée.

Nous pouvons alors nous poser la question suivante : que se passe-t-il lorsque le carbone se trouve en présence de protoxyde de fer et de fer (ou d'oxyde magnétique et d'oxyde ferrique) d'une part et d'oxyde de carbone et de gaz carbonique d'autre part, et à une température différente de celle qui correspond à l'état d'équilibre. Admettons que nous introduisions du carbone dans le système : fer et protoxyde de fer en équilibre avec : oxyde de carbone et gaz carbonique et cela a une température inférieure à 685°, point d'intersection des deux courbes. A ce moment le rapport existant $\frac{CO}{CO^2}$ ne satisfait nullement l'équilibre da la réaction

$$2\,CO \rightleftarrows C + CO^2$$

il y aura donc réaction jusqu'au moment où l'équilibre stable est rétabli. L'équilibre

(1) $$2\,CO \rightleftarrows C + CO^2$$

ne peut s'établir que lorsque la concentration de CO^2 est devenu plus grande que celle qui correspond à :

(2) $$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO^2$$

Il s'ensuit que pendant la réaction la quantité de carbone présent augmentera jusqu'au moment où l'équilibre (1) sera établi et que le fer aura disparu.

Il en est de même lorsque l'on ajoute du carbone au système oxyde ferrique et oxyde magnétique en état d'équilibre à une température inférieure à 645°. Dans ce cas l'oxyde magnétique disparaît d'abord ;

(1) *Bull. soc. chim.*, [3], XXIII, 137.

il y a mise en liberté de carbone et en même temps diminution de pression, car, comme le montre l'équation (1), deux volumes d'oxyde de carbone ne fournissent qu'un volume de gaz carbonique. Nous avons pu constater ces faits expérimentalement.

Il en est tout autrement si nous prenons une température supérieure à 685°. La proportion du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone est telle que l'état d'équilibre (2) exige plus de gaz carbonique que ne peut en supporter l'équilibre (1). Il est donc nécessaire qu'il disparaisse du carbone suivant la réaction

$$C + CO^2 \longleftarrow 2\,CO$$

On voit aisément que dans ce cas le volume des gaz augmente, ce que démontre également l'expérience.

Ce qui précède permet de prévoir qu'à basse température, en même temps qu'il y a mise en liberté ou disparition de carbone, il y a disparition du fer pour faire place à du protoxyde. Si la réaction se continue à une température inférieure à 645°, le protoxyde de fer disparaît et se transforme en oxyde magnétique, et l'on se trouve en présence d'une oxydation. Ceci provient de ce que l'état d'équilibre :

$$2\,CO \rightleftarrows C + CO^2$$

exige au-dessus de 645° une plus forte proportion de gaz carbonique que les réactions réversibles :

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO^2$$

$$Fe^3O^3 + CO \rightleftarrows 3\,Fe + CO^2$$

Si nous considérons au contraire les températures plus élevées nous voyons qu'ici le carbone disparaît, formant avec le gaz carbonique de l'oxyde de carbone. Ce dernier agit comme réducteur et transforme l'oxyde magnétique d'abord en protoxyde, puis en fer métallique. On voit donc que le carbone n'est stable en présence de l'oxyde magnétique que jusqu'à 645°, en présence du protoxyde entre 645 et 685° et au-dessus de 685° en présence du fer métallique, l'atmosphère étant dans les trois cas constituée par un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique en proportion déterminée.

Quelles sont les conclusions pratiques que l'on peut tirer de ces faits ? Nous voyons d'abord que le carbone pulvérulent n'apparaît qu'au-dessous de 685°, car au-dessus de cette température la réaction s'effectue dans le sens

$$FeO + C \longrightarrow Fe + CO$$

Tous les inconvénients que produit la mise en liberté de carbone pour la bonne marche du haut fourneau (voir Osann, *Stahl und Eisen*, XXII, 258) peuvent être évités en élevant la température.

Nous voyons en outre que la réduction de l'oxyde ferrique à l'état de fer métallique se fait en passant par l'oxyde magnétique et le protoxyde. Si nous caractérisons la réductibilité d'un oxyde par la teneur en oxyde de carbone que doivent posséder les gaz pour agir encore comme réducteur, nous voyons que l'oxyde ferrique est le plus facilement réductible, l'oxyde magnétique l'est moins facilement et le protoxyde est le plus difficile à réduire.

L'oxyde magnétique est très difficile à réduire à 500° environ et plus facile à température plus élevée : c'est à 700° environ que le protoxyde est le plus facilement réductible Nous trouverons par la suite l'occasion de tirer d'autres conclusions de ces expériences. Nous passerons maintenant à l'examen des hypothèses et des théories émises par Ledeburg (1) et Wedding (2) dans leurs traités de métallurgie.

Les contradictions les plus nettes concernent la façon d'expliquer la réduction des minerais de fer dans le haut fourneau. Wedding donne les formules suivantes :

Oxyde ferrique : $Fe^6O^9 + C = Fe^6O^8 + CO$ $\qquad Fe^6O^9 + CO = Fe^6O^8 + CO^2$

Oxyde salin magnétique : $Fe^6O^8 + C = Fe^6O^7 + CO$ $\qquad Fe^6O^8 + CO = Fe^6O^7 + CO^2$

Oxyde salin calciné : $Fe^6O^7 + 7\,C = 6\,Fe + 7\,CO^2$ $\qquad Fe^6O^7 + 7\,CO = 6\,Fe + 7\,CO^2$

Il ajoute : « ces formules montrent que le protoxyde (FeO) ne se forme jamais ; la formation de cet oxyde est d'ailleurs impossible, car dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à la même température le fer métallique est transformé en oxyde magnétique par le gaz carbonique :

$$6\,Fe + 6\,CO^2 = Fe^6O^7 + 2\,CO^2 + CO$$

La transformation de l'oxyde magnétique en protoxyde ne peut s'effectuer qu'avec la présence simultanée de la silice qui s'empare du protoxyde dès qu'il se forme ou en présence d'un grand excès de fer à l'état fondu ».

Nous ferons d'abord remarquer qu'il n'existe aucune raison à notre connaissance pour écrire Fe^6O^9 au lieu de Fe^2O^3. En outre, l'existence du composé Fe^6O^7 est plus que douteuse ; l'explication concernant l'impossibilité de formation du protoxyde est inexacte, le fer métallique n'est pas transformé en oxyde Fe^6O^7 par l'action du gaz carbonique. La meilleure preuve de ce fait, c'est que Wedding lui-même in-

(1) *Handbuch der Eisenhuttenkunde*, Leipzig, 1884.
(2) *Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde*, Brunswick, 1896.

dique un mode de préparation du protoxyde de fer consistant à chauffer le fer ou l'oxyde ferrique en présence d'un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone à volumes égaux vers 700 à 800°. L'hypothèse de la non-existence du protoxyde de fer dans le haut fourneau doit être appuyée sur le fait que cet oxyde ne peut exister en présence du charbon qu'entre 645 et 685°. Logiquement, Wedding devrait nier la possibilité de préparation du fer métallique, car le gaz carbonique lui-même agit comme oxydant sur le fer comme il l'indique lui-même.

J. L. Bell (1) indique que lorsqu'on chauffe de l'oxyde ferrique au rouge clair dans un mélange à parties égales de gaz carbonique et d'oxyde de carbone la réaction cesse dès que l'oxyde a cédé le tiers de son oxygène, c'est-à-dire dès qu'il s'est transformé en protoxyde. Dans les mêmes conditions, le fer métallique s'oxyde jusqu'au moment où il est transformé en protoxyde.

Au reste, Wedding indique (2) qu'à 800° environ la réduction de l'oxyde de fer en fer métallique est complète; cette donnée n'est pas tout à fait exacte, mais elle s'explique par ce fait que le protoxyde de fer montre son maximum de réductibilité à une température un peu plus faible que 800°.

Tandis que Wedding nie l'apparition du protoxyde de fer comme degré de réduction intermédiaire au cours de la réduction des minerais, Ledebur (3) émet une opinion toute différente ; il nie l'apparition de l'oxyde magnétique et a tendance à admettre la formation du protoxyde. Dans son ouvrage déjà cité, il s'exprime ainsi : « Lors de sa réduction, l'oxyde ferrique passe par des degrés d'oxydation de plus en plus bas jusqu'à ce qu'il arrive finalement à l'état de fer métallique. La détermination de ces degrés d'oxydation successifs n'est pas susceptible de se faire avec exactitude ».

Dans une analyse rapportée par Ledebur, Schinz a trouvé dans un même échantillon de l'oxyde ferrique et du fer métallique ; par contre, Kupelwieser et Schöffel (4) n'ont trouvé que du protoxyde à côté du fer métallique dans un échantillon de minerai prélevé dans un haut fourneau, après avoir été soumis à l'action réductrice des gaz à 960° environ. Ce dernier fait est en parfaite concordance avec nos propres résultats.

Ledebur ajoute plus loin (p. 189) : « L'expérience scientifique directe et la pratique apprennent que l'oxyde ferrique (Fe^2O^3) est plus facilement réductible par l'action des gaz en particulier, que les degrés inférieurs d'oxydation et surtout beaucoup plus facilement que l'oxyde salin tel que le renferment les minerais magnétiques ».

Et plus loin encore (p. 229) : « Le fait que les minerais magnétiques renfermant l'oxyde salin Fe^3O^4 sont plus difficiles à réduire que les minerais oxydés, est contraire à l'hypothèse que la réduction de ces derniers fournit d'abord un oxyde chimiquement défini, intermédiaire entre Fe^2O^3 et FeO tel que Fe^3O^4 par exemple. En se basant sur cette considération, on peut admettre avec assez de vraisemblance que la réduction de l'oxyde ferrique fournit d'abord du protoxyde, puis du fer métallique ».

On peut dire en faveur de cette dernière hypothèse que la présence d'oxyde salin est d'autant plus difficile à déceler analytiquement qu'il ne se rencontre jamais pur, mais toujours mélangé de protoxyde ou d'oxyde ferrique. Mais l'oxyde salin est un oxyde très stable qui ne peut être décomposé en protoxyde et oxyde ferrique et cette stabilité parle d'une façon décisive contre l'exactitude de l'hypothèse en question.

La difficulté de réduction des minerais magnétiques à texture cristalline n'est en réalité qu'une lenteur de réduction qui n'a d'autre cause que cette texture particulière et cette cause disparaît dès qu'il s'agit de la réduction de l'oxyde salin formé transitoirement dans le haut fourneau.

En ce qui concerne la température à laquelle commence la réduction, Ledebur indiqué 400°, comme celle au-dessus de laquelle le carbone n'agit pas comme réducteur. Nous préciserons cette limite en donnant 685° pour la réduction du protoxyde de fer et 645° pour la limite de réduction de l'oxyde salin.

Les résultats obtenus par Parry (5) sont en parfaite concordance avec les nôtres. Cet auteur a chauffé de l'oxyde de fer à 400° avec une quantité de carbone suffisante pour former de l'oxyde de carbone ; le gaz formé renfermait 87,2 % de CO^2 et 12,8 % de CO. En opérant à plus haute température, la proportion d'oxyde de carbone formé augmenterait même lorsque la quantité de carbone mise en présence de l'oxyde ferrique était juste suffisante pour former du gaz carbonique. Sans entrer dans le détail des explications que Ledebur fournit à ce sujet, nous dirons que ces résultats peuvent être déduits de la courbe que nous avons tracée et que les quantités d'oxyde de carbone et de gaz carbonique sont celles qui satisfont à l'équilibre de la réaction réversible.

$$C + CO^2 \rightleftarrows 2\,CO$$

La quantité de carbone en présence ne joue aucun rôle, il suffit qu'il y en ait un excès, de façon à ce qu'il en reste encore une fois que la réaction est accomplie.

Les données relatives à la façon dont se comporte le carbone sont beaucoup plus claires et plus exactes. On sait que l'on peut faire passer longtemps un courant d'oxyde de carbone dans un tube de porcelaine, même porté à haute température, sans qu'il y ait dépôt de carbone comme le voudrait l'équation souvent citée :

$$2\,CO = C + CO^2$$

Mais cette réaction s'effectue dès que le tube contient du fer ou l'un de ses oxydes ou même un

(1) *Oest. Z. Berg. u. Hüttenwesen*, **1882**, 485.
(2) *Loc. cit.*, p. 1065.
(3) *Loc. cit.*, p. 228.
(4) *Jahrbuch der Bergakademie zu Leoben*, XXI, 194.
(5) Ledebur, p. 224.

autre oxyde métallique ou encore du charbon. Comme ce dernier est toujours présent dans le haut fourneau, il est très vraisemblable que cette présence occasionne jusqu'à un certain degré cette décomposition et basse température, Boudouard indique que cette décomposition est croissante. Ledebur [1] dit à ce sujet : « Lorsque l'oxyde de carbone agit à basse température (300 à 400°) sur l'oxyde de fer, on observe un phénomène particulier. Ce gaz se décompose avec mise en liberté de carbone suivant la réaction :

$$2\,CO = C + CO^2$$

le carbone se dépose sous forme d'une poudre noire. Cette réaction ne s'arrête pas lorsqu'il s'est établi un état d'équilibre entre le fer et le carbone, mais elle continue tant qu'il arrive de nouvelles quantités d'oxyde de carbone ; les expériences faites jusqu'ici semblent montrer que la vitesse de la réaction croît avec le temps ».

Théoriquement, il est facile de prévoir d'abord qu'il n'existe aucune relation entre la quantité de carbone séparé et celle de fer, ensuite que la vitesse de la réaction doit croître à mesure que la surface de contact offerte par le carbone finement divisé formé, augmente elle-même.

Stammer [2] indique qu'il y a mise en liberté de carbone lorsque l'on fait passer un courant d'oxyde de carbone sur du fer chauffé au rouge. Grüner indique à ce sujet qu'il est nécessaire qu'il y ait en présence une trace d'oxyde de fer, trace sans laquelle on n'observe pas ce phénomène. Cette dernière condition ne nous semble pas nécessaire, car nous avons pu nous convaincre qu'à température convenable le fer réagit sur l'oxyde de carbone suivant l'équation :

$$Fe + CO = FeO + C$$

D'après Bell, la mise en liberté de carbone cesse dès que les gaz renferment 50 °/₀ de CO et 50 °/₀ de CO^2. Ledebur fait très justement remarquer à ce sujet : « Etant donné que le gaz carbonique est d'autant plus facilement réduit par le carbone que la température est plus élevée, la proportion de gaz carbonique pouvant exister doit dépendre de la température et elle doit être d'autant plus faible que celle-ci est plus élevée. » L'examen de la courbe démontre l'exactitude de ce raisonnement.

Grüner explique l'action du protoxyde de fer et la décomposition de l'oxyde de carbone en gaz carbonique et carbone, d'une manière toute particulière. Il donne les équations suivantes :

$$3\,FeO + CO = Fe^3O^4 + C \text{ (combiné au fer)}$$

$$Fe^3O^4 + CO = 3\,FeO + CO^2$$

Ledebur dit à ce sujet : « Il est peu vraisemblable que le courant gazeux puisse agir alternativement pour oxyder le protoxyde de fer et réduire l'oxyde magnétique. Toute combinaison entre le fer et le carbone, susceptible d'expliquer cette action alternative est d'autant moins vraisemblable que la mise en liberté de carbone est absolument indépendante de la quantité de fer présente ». Grüner n'a pas observé que l'on se trouvait en présence de quatre phases et de trois constituants et que l'état d'équilibre ne peut exister qu'à une seule température. Ce cas est un nouvel exemple de l'importance qu'il y a à connaître et appliquer la loi des phases. Il s'agit en réalité de l'intersection de la courbe FeO, Fe^3O^4 avec la courbe $Fe^3O^4 + C$.

En ce qui concerne la réduction du protoxyde de fer, Ledebur prétend qu'elle n'est pas possible au-dessous de 800°. Nous ferons remarquer que la réduction du protoxyde par l'oxyde de carbone est possible même à basse température.

Au-dessous de cette même température de 685° la réaction

$$Fe + CO = FeO + C$$

est toujours possible mais elle ne s'effectue pas nécessairement tant qu'il n'existe pas une trace de carbone pour l'amorcer. Sans cela nous n'aurions pu déterminer la partie correspondante de notre courbe Fe, FeO. Au-dessus de 500°, la limite de cet état métastable semble être dépassée et nous avons toujours observé une mise en liberté de carbone liée à l'oxydation du fer et de son protoxyde.

Les données que l'on trouve dans la littérature relativement à l'action réciproque du fer et de l'oxyde de carbone sont quelque peu contradictoires, mais faciles à accorder d'après ce qui précède. Ledebur indique que la séparation du carbone en présence du fer, mais en l'absence du carbone est insignifiante. Au contraire, d'après les recherches de Guntz et Sarnström [3] le fer agit à 500° sur l'oxyde de carbone suivant la réaction :

$$Fe + CO = FeO + C$$

A température plus élevée, la réaction s'accomplit en sens inverse.

Akermann [4] a trouvé que la réduction du protoxyde de fer par l'oxyde de carbone à 800 ou 900° fournit un mélange gazeux renfermant au plus une partie de gaz carbonique pour deux parties d'oxyde de carbone. Cette donnée concorde parfaitement avec les résultats que nous avons obtenus.

Il est bien évident que nous n'avons pas la prétention d'avoir épuisé le sujet que nous avons abordé. Nous nous sommes contentés d'indiquer les cas les plus saillants et de montrer que l'étude théorique de la question peut seule amener à la résoudre d'une façon claire et complète. Sans son appui, les recherches expérimentales ne peuvent aboutir qu'à la connaissance fort imparfaite de quelques-uns des nombreux cas possibles.

---

(1) Ledebur, p. 229.
(2) *Pogg. Ann*, LXXXII, 136.
(3) Ledebur, p. 231.
(4) *Z. angew. Ch.*, **1893**, 729. *Bull. Soc. chim.* [3] **1892**, 278.
5) *Stahl und Eisen*, **1883**, 149.

Sur le ferromanganèse technique

Par MM. **Th. Naske** et **A. Westermann**

(*Stahl und Eisen*, vol. XXIII, p. 243)

Les récentes recherches sur la composition chimique des alliages de fer et de manganèse embrassent principalement la manière dont se comporte le manganèse vis-à-vis le carbone. Ce dernier se combine, comme on sait, au manganèse, pour donner naissance à certaines combinaisons chimiques analogues aux carbures de fer. A en juger d'après les résultats des essais faits, la détermination de l'état sous lequel le carbone se trouve dans le ferromanganèse est très difficile, ce qui paraît être dû à la composition complexe de la molécule du carbure et à la manière d'être très variable du carbure de fer et de manganèse vis-à-vis les dissolvants. Ceux-ci exercent une action désavantageuse sur la séparation des combinaisons en question de la solution solide isomorphe.

L'existence du carbure de manganèse Mn^3C, de même que celle du carbure de fer Fe^3C sont prouvées. Le premier a été préparé, à l'état de pureté, par Troost et Hautefeuille, le second a été isolé d'alliages de fer. Le carbure composé $(FeMn^3)C$ est supposé exister dans les ferromanganèses, et, par analogie avec les formules de constitution établies par Campbell (1) pour les polycarbures de fer (ferrocarbone $[Fe^3C]^n$), on admet la présence, dans le ferromanganèse, de carbures de fer et de manganèse polymères $(Fe^3C)^n, (Mn^3C)^n$ ou $[(Fe\ Mn)^3C]^n$. A côté de ces états de combinaison, le carbone existerait dans les alliages de manganèse également à l'état élémentaire, ce qui semblerait être prouvé par l'examen microscopique, soit la présence d'un constituant analogue à l'austénite (2).

Lorsqu'on considère le carbure de fer et le carbure de manganèse comme tels, on constate des différences tout à fait caractéristiques dans leurs propriétés chimiques. Ces différences peuvent être utilisées à la recherche qualitative de ces combinaisons, et les réactions particulières de celles-ci permettent de se faire une image approximative sur les rapports en poids et les relations réciproques qui existent entre les teneurs en manganèse et en carbone.

Le carbure de manganèse Mn^3C préparé (3) au four électrique est décomposé par l'eau, à la température ordinaire, de la manière suivante :

$$Mn^3C + 6H^2O = 3Mn(OH)^3 + CH^4 + H^2 \qquad (1)$$

Le carbure de fer Fe^3C n'a aucune action sur l'eau froide, très faible sur l'eau bouillante.

On sait que le ferromanganèse riche s'oxyde facilement à l'air humide ou au contact de l'eau, en même temps qu'il y a décomposition, avec mise en liberté d'un gaz brûlant, avec une flamme incolore et présentant une odeur caractéristique rappelant celle des carbures d'hydrogène. Les considérations exposées plus haut permettent d'admettre que ces gaz sont uniquement des produits de décomposition des combinaisons de manganèse et de carbone, dissoutes dans l'alliage. Dans les essais que nous avons faits jusqu'à présent, nous avons pris comme point de départ le fait que la composition chimique de la substance à examiner, la composition du gaz mis en liberté par l'action de l'eau et le volume de ce gaz, calculé sur l'unité de poids de la substance, permettent de tirer des conclusions sur la manière d'être du carbone contenu dans le ferromanganèse et sur les rapports qui existent entre le ferromanganèse et le carbone.

Dès lors, nos essais comportaient les opérations suivantes :

1. Analyse des échantillons de ferromanganèse ;
2. Analyse des gaz mis en liberté par l'action de l'eau à 100°C. sur les échantillons examinés ;
3. Détermination du volume des gaz mis en liberté par l'action de l'eau, volume calculé sur 1 gramme de substance.
4. Dosage du carbone dans les résidus épuisés ;
5. Action des acides minéraux dilués sur chacun des échantillons de ferromanganèse examinés et analyse des gaz ainsi produits.

Le tableau I montre la composition des échantillons de ferromanganèse que nous avons employés.

TABLEAU I

Echantillon N°	C °/₀	Mn °/₀	Fe °/₀	Si °/₀	P °/₀	Observations
00	6,92	53,13	39,03	0,23	0,22	Moyenne de 8 charges
0	7,00	60,11	31,89	0,30	0,25	» 10 »
I	6,90	75,51	15,92	0,65	0,26	» 10 »
II	6,97	78,45	12,57	1,54	0,34	» 10 »
III	6,11	81,29	9,63	1,19	0,28	» 10 »
IV	5,98	82,42	8,71	1,35	0,36	» 5 »
V	6,93	83,47	6,57	1,47	0,30	» 5 »

a) *Action de l'eau sur le ferromanganèse.* — Pour étudier la production de gaz, 10 grammes de chacun

(1) *Trans. Am. Ins. Mining Ing.*, **1897** février.
(2) V. Juptner. — *Siderologie*, t. I, p. 215.
(3) *Comptes rendus*, v. CXXII, p. 421.

des échantillons ci-dessus détaillés, finement pulvérisés, ont été introduits dans un ballon rempli d'eau bouillie, les différents ballons ont été chauffés au bain-marie, à 100°C. et le gaz produit a été recueilli dans un gazomètre approprié.

L'eau froide n'avait aucune action sur l'échantillon I; l'action de l'eau chaude était très faible. On pouvait voir distinctement que l'intensité de la mise en liberté du gaz marchait de pair avec l'augmentation de la teneur en manganèse, et, avec les échantillons IV et V, le dégagement de gaz était très vif.

Pour rechercher dans le gaz la présence de phosphure d'hydrogène, un volume assez grand en a été conduit dans du brome et de l'acide nitrique, mais il a été impossible de trouver du phosphore par le molybdate d'ammonium. Il s'ensuit que le phosphore contenu dans le ferromanganèse ne peut être transformé en hydrogène phosphoré par l'eau. De même, on s'est assuré que le gaz était exempt de combinaisons sulfurées. Une analyse de gaz rationnelle, faite à l'aide d'une burette de Bunte, a permis de constater l'absence complète d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique ; d'autre part, on a pu s'assurer que le gaz mis en liberté était constitué par un mélange d'hydrogène, d'hydrocarbures volatils saturés et non saturés et d'azote. Des hydrocarbures solides se déposaient dans l'eau pendant le dégagement de gaz, sous forme de substance solide, paraffineuse, recouvrant les parois du vase d'un enduit gris blanc.

Comme, au point de vue de nos recherches, il ne s'agissait de tenir compte que de la teneur en carbone du gaz, nous nous sommes dispensé de déterminer chacun des hydrocarbures (saturé, non saturé, léger et lourd), nous contentant de mesurer le volume d'anhydride carbonique après combustion, volume qui permit de calculer aisément la quantité de carbone en présence. La combustion du gaz, en mélange avec un excès d'air, sur une couche d'amiante au palladium n'a pas eu de succès, en ce sens que seuls l'hydrogène et les hydrocarbures légers ont pu être oxydés, tandis que les hydrocarbures lourds restaient intacts. Pour obtenir une combustion complète, nous mélangions un volume de gaz mesuré avec de l'oxygène pur et nous dirigions lentement le mélange gazeux ainsi produit sur une spirale en platine chauffée au rouge vif. La première contraction (combustion de H à l'état de H^2O) et la deuxième contraction (absorption, dans la potasse caustique, de l'anhydride carbonique formé aux dépens des hydrocarbures), permettent de calculer, de la manière ordinaire, les quantités d'hydrogène et d'hydrocarbures en présence. Il est permis d'admettre qu'il est connu que le magnésium métallique, chauffé au rouge dans un courant d'azote, donne naissance à de l'azoture de magnésium Mg^3Az^2 (1). Cette combinaison constitue une poudre jaune verdâtre, amorphe, se décomposant très vivement à l'air humide ou sous l'action de l'eau, avec formation de magnésie et d'ammoniaque.

(2) $$Mg^3Az^2 + 6H^2O = 3Mg(OH)^2 + 2AzH^3$$

D'après Hempel (2), l'azote est le plus avantageusement absorbé par un mélange composé de 1 gramme de magnésium et de 3 grammes de chaux vive, mélange à même de retenir 122 centimètres cubes d'azote par heure. Pour débarrasser notre gaz d'azote, nous en faisions passer un volume assez considérable à travers un tube chauffé au rouge et rempli d'un mélange de 1 gramme de magnésium et de 3 grammes de chaux vive ; au préalable, l'air du tube a été déplacé par l'hydrogène. Cependant, cette manière de faire ne permet pas le dosage rigoureusement exact de l'azote, parce que pendant le passage du gaz riche en hydrocarbures, le carbone aussi est retenu par le magnésium, avec formation de carbures. Et ces carbures, traités par l'eau donnent naissance à des combinaisons organiques volatiles (qui n'ont pas été examinées de plus près), neutralisant les acides minéraux et rendant impossible le dosage de l'ammoniaque produite par décomposition de l'azoture de magnésium. Les essais, faits en vue de doser, par ce procédé, l'azote par voie volumétrique, c'est-à-dire à l'aide de la burette de Bunte, ont échoué, parce que la poudre de magnésium renferme des quantités notables d'hydrogène, devenant libre par la chaleur. Malgré ces inconvénients, on a pu, l'action du gaz sur le mélange magnésien, une fois terminée, identifier avec certitude le gaz ammoniaque produit par l'action de l'eau sur l'azoture formé. Comme on a constaté l'absence d'oxygène dans le gaz à examiner, l'azote n'a pu être introduit dans le mélange gazeux ni par l'eau-réactif, ni par l'air atmosphérique, et il a été permis d'admettre que l'azote en présence provenait de l'alliage de fer et de manganèse.

La quantité d'azote contenu dans le ferromanganèse et mis en liberté par l'eau n'a pas permis d'identifier, avec toute l'exactitude voulue, par voie gazométrique, cet élément dans le mélange gazeux. Le volume de gaz prélevé pour l'analyse est, au point de vue de cette recherche, relativement très faible et la quantité d'acide carbonique provenant des différents hydrocarbures varie. Il est vrai que cette variation n'influe en rien sur l'exactitude du dosage du carbone total que renferme le gaz, mais elle peut donner lieu à une interprétation erronée, en ce qui concerne la teneur en azote, vu le faible volume de gaz prélevé pour l'analyse. Nous avons déterminé, dès lors, l'azote contenu dans le ferromanganèse et mis en liberté par l'eau pure, de la manière suivante. Le volume de gaz provenant d'une quantité pesée de substance a été dirigé sur une couche d'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et l'azote a été recueilli dans un eudiomètre gradué. Nous décrirons plus loin, avec tous les détails qu'il comporte, le mode opératoire de cette analyse, qui peut être utilisé au dosage exact de l'azote contenu dans le ferromanganèse.

L'action de l'eau sur le ferromanganèse dure assez longtemps, elle ne cesse, en d'autres termes, que lorsque toute la substance est épuisée, ce qui n'arrive parfois qu'au bout de plusieurs jours. Avec les échantillons II, III, IV et V, la réaction a été satisfaisante, avec l'échantillon I, le dégagement de gaz a été si réduite que le faible volume de gaz n'a pas permis de faire une analyse rationnelle.

---

(1) Briegleb et Genther. — *Liebig's Annalen*, 123, 236. On sait que c'est sur cette réaction que repose la préparation de l'argon en partant d'air atmosphérique.
(2) *Zeitschrift für anorg. Chemie*, 21, 19.

Comme nous admettons que la teneur en carbone du gaz est uniquement due à la décomposition des carbures de manganèse, on devrait retrouver dans le résidu oxydé la portion de carbone combiné au fer. Nous avons traité, par conséquent, des quantités pesées de chacun des échantillons de ferromanganèse par l'eau, à 100°, jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Le résidu a été recueilli sur l'amiante calciné, lavé, à plusieurs reprises, à l'alcool et à l'éther et brûlé, après dessiccation, dans l'acide chromosulfurique, comme s'il s'agissait du dosage du carbone dans la fonte. La différence entre la teneur en carbone total du ferromanganèse et la somme des quantités de carbone contenu dans le gaz et dans le résidu épuisé doit être considérée comme carbone (exprimé en grammes pour 1 gramme de substance) provenant d'hydrocarbures solides et se trouvant en suspension dans l'eau. La recherche, d'après le procédé à décrire plus loin de l'azote, dans le résidu épuisé a permis de constater l'absence totale de cet élément, d'où on peut conclure que tout l'azote est chassé par l'eau à l'état de gaz.

b) *Action des acides étendus sur le ferromanganèse.* — Les recherches d'un grand nombre d'analystes sur la composition des gaz mis en liberté par l'action des acides sur les alliages de fer contenant du carbone, ont montré que la portion de carbone s'échappant sous forme de gaz hydrocarboné, de même que le volume de gaz calculé sur l'unité de poids de l'alliage ne sont pas proportionnels au carbone allié (1). Comme, pour le moment, la teneur absolue en carbone ne peut nous donner aucune indication sur la constitution de la molécule du carbure, nous avons limité nos recherches principalement sur la manière de se comporter de l'azote contenu dans le ferromanganèse, lorsqu'on traite ce dernier par les acides étendus. Nous ajouterons cependant dès maintenant qu'avec tous les échantillons de ferromanganèse que nous avons examinés, le volume de gaz, mis en liberté par les acides, a été sensiblement le même, sans égard à la teneur en manganèse et en carbone, et oscillait entre 292 et 296 centimètres cubes, calculés sur 1 gramme de substance.

Ordinairement, le dosage de l'azote dans les alliages de fer comporte l'examen de la solution et du résidu. L'azote est chassé, par les méthodes connues, sous forme d'ammoniaque, de la solution rendue alcaline (Boussingault), le résidu, au contraire, est lavé, desséché et finalement oxydé, dans un courant d'anhydride carbonique, par un agent oxydant approprié (oxyde mercurique, chromate de plomb, etc.). L'azote mis en liberté, à l'état élémentaire, est recueilli sur du mercure et de la potasse caustique dans un eudiomètre gradué.

Dans l'examen du ferromanganèse, au point de vue de sa teneur en azote, les méthodes de Boussignault, d'Ullguen et d'autres ne conduisent pas au but, parce que tout l'azote, est mis en liberté à l'état élémentaire, passe dans les gaz de dissolution. Pour analyser ces derniers, nous nous sommes servi avec avantage de l'appareil suivant. Il consiste essentiellement en un gazogène de Kipp, destiné à produire de l'acide carbonique qu'on dessèche dans un cylindre dessiccateur ; vient ensuite un ballon B, muni d'un entonnoir à robinet et relié, par l'intermédiaire d'un flacon laveur, à une grille d'analyse, et à celle-ci fait suite une cuve à mercure et un endiomètre gradué. Après avoir déplacé l'air de tout l'appareil par l'acide carbonique, l'entonnoir à robinet du ballon B a été rempli d'acide

(1) Les recherches les plus récentes, sont dues à Helge Bäckström et GunnarPaykul. *Zeitschr. analys. Chem.*, **1887**, p. 683.

TABLEAU II

Echantillon Numéro	Analyse des échantillons: C %	Mn %	Fe %	Si %	P %	Analyse du gaz: Hydrocarbures totaux % vol.	H % vol.	Centimètres cubes de gaz pour 1 gr. de substance	Durée de l'action en heures	Gramme C pour 1 gramme de substance: dans le gaz	en suspension dans l'eau	dans le résidu	% Az pour 1 gr. de substance	% C sur C total: dans le gaz	dans l'eau	dans le résidu	Mn % / Fe %	CMn % / CFe %
II	6,97	78,45	12,57	0,65	0,26	13,35	86,65	98	148	0,0050	0,0106	0,0532	0,180	8,46	15,24	76,30	6,24	0,31
III	6,11	81,29	9,63	1,19	0,28	21,00	79,21	158	114	0,0150	0,0117	0,0344	0,210	24,55	19,15	56,30	8,44	0,77
IV	5,98	82,42	8,71	1,35	0,36	32,40	67,60	186	72	0,0272	0,0169	0,0157	0,240	45,50	28,30	26,20	9,46	2,70
V	6,93	83,47	6,57	1,47	0,30	36,55	63,45	219	64	0,0364	0,0188	0,0141	0,311	52,52	27,10	20,34	12,70	3,01

chlorhydrique, et, l'entonnoir ayant été de nouveau relié à l'appareil à gaz carbonique, l'acide chlorhydrique a été introduit goutte à goutte dans le ballon, contenant, dès le début, 10 grammes de substance à examiner. Les gaz mis en liberté traversent, en un courant très lent, la couche d'oxyde de cuivre chauffé au rouge vif, et les produits de combustion sont recueillis dans un tube gradué rempli de lessive de potasse forte. Nous ferons observer ici qu'une partie des hydrocarbures se trouvant dans les gaz de dissolution n'est que très difficilement brûlée par l'oxyde de cuivre. Aussi est-il absolument nécessaire, pour obtenir une combustion complète, d'élever la température aussi fortement que possible et de faire traverser les gaz en un courant très lent. Nos essais ont montré que les gaz de combustion renferment toujours de petites quantités d'hydrocarbures non attaqués. C'est pourquoi nous mélangions, l'opération terminée, le volume de gaz obtenu avec de l'oxygène pur et nous opérions la combustion dans un tube capillaire en platine chauffé au rouge. Après absorption, dans la potasse caustique, de l'acide carbonique formé (toujours seulement quelques dixièmes de centimètre cube), et de l'excès d'oxygène dans le pyrogallol. il a été possible de déterminer exactement le volume d'azote pur. De nombreux essais de contrôle ont prouvé la concordance des résultats obtenus. La solution et le résidu ont été examinés, par le procédé décrit plus haut, au point de vue de leur teneur en azote. Dans tous les essais, la solution était toujours exempte d'ammoniaque, mais en ce qui concerne le résidu, on a pu y constater dans quelques cas isolés, la présence de petites quantités d'azote, mais ce fait était toujours dû à une dissolution incomplète de la substance. Nos essais ont, dès lors, montré que l'azote allié dans le ferromangèse est mis en liberté, par les acides, à l'état élémentaire, d'où il résulte que ni le résidu, ni l'acide-dissolvant ne retiennent de l'azote sous une autre forme. Les résultats obtenus pour chacun des échantillons examinés sont réunis dans le tableau suivant.

TABLEAU III

Echantillon Numéro	Azote calculé sur 1 gramme de substance °/₀ en poids			
	dans la solution	dans le résidu	dans le gaz	Total
00	—	traces	0,074	0,074
0	—	traces	0,062	0,062
I	—	traces	0,073	0,073
II	—	—	0,186	0,186
III	—	—	0,210	0,210
IV	—	—	0,256	0,256
V	—	—	0,310	0,310

Conclusions

Le mélange de gaz provenant de l'action de l'eau sur le ferromanganèse doit être considéré comme produit par trois ordres de réactions.

Le manganèse pur décompose l'eau plus ou moins facilement, suivant son mode de préparation. Le manganèse préparé par voie électrolytique la décompose très énergiquement, déjà à la température ordinaire; le manganèse obtenu d'après Deville le fait lentement à froid, plus rapidement à 100°, celui produit d'après le procédé de Brunner agit à peine à la température ordinaire.

(3) $$Mn + 2H^2O = Mn(OH)^2 + H^2$$

Le produit de la réaction est de l'hydrogène et un hydrate manganeux. A en juger d'après la composition des gaz examinés par nous, il semble hors de doute que le manganèse contenu dans le ferromanganèse décompose l'eau, lentement à froid, plus rapidement à 100°, avec mise en liberté d'hydrogène. La seconde réaction qui se manifeste est exprimée par la formule 1, au début de cet article. Il a été déjà dit précédemment que l'azote contenu dans le gaz doit être considéré uniquement comme produit de décomposition d'une combinaison azotée dissoute dans l'alliage de fer et de manganèse. On peut admettre que l'azote contenu dans le ferromanganèse est combiné au fer ou au manganèse. Le fer et l'azote se combinent, d'après Rogstadius (1) et Frémy (2), au rouge, pour former de l'azoture de fer Fe^5Az^2; l'azoture préparé par Stahlschmidt, en partant de $FeCl^2$, avait la composition Fe^2Az. En ce qui concerne l'influence de l'azote sur les propriétés physiques et chimiques du fer contenant du carbone, nous ne pouvons que renvoyer le lecteur aux travaux originaux publiés sur ce sujet (3). Nous nous contentons de rappeler ici que l'azoture de fer n'est que très difficilement décomposé par l'eau bouillante, avec formation de petites quantités d'ammoniaque, tandis que les acides minéraux non oxydants le dissolvent, avec formation d'hydrogène, d'azote et de sels ammoniacanx (Despretz). Les essais que nous avons faits jusqu'à présent ne permettent pas de tirer une conclusion concrète sur les formes sous lesquelles l'azote se trouve dans le ferromanganèse. Mais quoiqu'il en soit, lorsqu'on étudie la composition de chacun des échantillons de ferromanganèse, lorsqu'on examine les gaz mis en liberté et les rapports qui existent entre les deux phases, on doit admettre qu'on a affaire à une dissolution homogène d'une combinaison azotée de manganèse (azoture de manganèse (Mn^xAz^y), combinaison qui est oxydée par l'eau et les acides étendus, avec mise en liberté d'azote et d'hydrogène.

(4) $$Mn^xAz^y + zH^2O = Mn^x(OH)^2 + Az^y + H^z$$

(1) *Journ. prakt. Chemie*, 86, 303.
(2) *Comptes rendus*, 52, 321.
(3) Wedding. — *Eisenhüttenkunde*, p. 456-466.

Il est probable que le manganèse est remplacé partiellement par le fer dans la molécule de l'azoture, comme on l'admet pour le carbure de manganèse [$(Fe\ Mn^x)Az^y$]. Il n'est pas douteux, d'autre part, que, l'azote est entré dans l'alliage, pendant la réduction des oxydes de manganèse dans le haut fourneau et que l'état naissant du métal a très fortement favorisé la réaction. C'est dans la température de formation de la combinaison qu'il faut chercher l'explication de l'augmentation de la teneur en azote, marchant de pair avec l'augmentation de la teneur en manganèse.

Admettons que le manganèse donne avec le fer un mélange isomorphe, que le carbone soit, par conséquent, combiné simultanément au manganèse et au fer $(Fe\ Mn)^3C$. En nous basant sur cette hypothèse, nous pouvons tirer les conclusions suivantes de nos essais.

1. Par l'action de l'eau sur les alliages de fer et de manganèse riches en manganèse, il y a production d'un mélange de gaz, lentement à froid, de plus en plus rapidement à mesure que la température s'élève, mélange gazeux qui est composé d'hydrogène, d'hydrocarbures (saturés et non saturés, légers, lourds et solides) et d'azote. Les hydrocarbures et l'azote doivent être considérés comme produits de décomposition du carbure de manganèse, dissous dans l'alliage, et de combinaisons azotées de manganèse (azotures).

2. Le rapport qui existe entre les différentes parties du mélange et le volume du gaz mis en liberté par l'action de l'eau, sont constants pour les alliages de fer et de manganèse de composition constante. A mesure que le quotient $\frac{Mn\ \%}{Fe\ \%}$ augmente, le volume de gaz, rapporté à l'unité de poids de l'alliage augmente également, et ce volume est indépendant de la teneur absolue en carbone.

3. A mesure que croît le rapport $\frac{Mn\ \%}{Fe\ \%}$, la quantité centésimale du carbone (CMn), provenant des hydrocarbures et rapporté au carbone total, et à l'unité de poids de l'alliage, croît aussi, tandis que le carbure (C Fe) contenu dans le résidu oxydé décroît parallèlement. Il en résulte que les quotients $\frac{Mn\ \%}{Fe\ \%} : \frac{CMn\ \%}{CFe\ \%}$ sont, dans un rapport divers, croissant. On doit, dès lors, admettre que l'augmentation de la quantité de manganèse dans l'alliage marche de pair avec l'augmentation de ce métal dans la molécule composée du carbure $(Fe\ Mn)^3C$.

4. On doit considérer l'azote contenu dans le ferromanganèse comme combiné au manganèse. A mesure qu'augmente la teneur en manganèse de l'alliage, la quantité d'azote allié augmente également.

5. L'azoture de manganèse est aisément attaqué par l'eau, et le produit de décomposition est constitué par de l'azote élémentaire ; il n'y a point formation d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux.

6. Soumis à l'action d'acides dilués, les alliages de fer et de manganèse sont décomposés, avec mise en liberté d'un mélange de gaz, parmi lesquels l'hydrogène prédomine.

La décomposition des carbures et des azotures se fait par le même mécanisme que dans le cas de l'eau. Ici aussi, l'azote, provenant de l'azoture, se trouve uniquement à l'état élémentaire.

Sur l'action désulfurante de la chaux et de la magnésie dans le haut-fourneau

(*Stahl und Eisen*, XXI, 1903.)

Dans le numéro de septembre 1899 de l'*Américan Institute of Mining Engineers*, O. R. Forster rend compte des expériences faites dans le laboratoire métallurgique de l'Université de New-York, au sujet de l'action désulfurante de la chaux et de la magnésie dans le haut-fourneau.

D'une façon générale, les scories riches en magnésie sont évitées dans la marche du haut-fourneau, car elles sont difficilement fusibles et l'on admet que leur action désulfurante est faible. Cette opinion est partagée par Percy, Howe, Ledebur et d'autres auteurs encore. Selon d'autres auteurs, l'emploi de scories magnésiennes permet d'obtenir de bons résultats. En vue d'élucider cette question, on a fait les essais suivants.

On a fondu dans des creusets en graphite différentes prises d'essai d'un même fer avec des silicates de chaux et de magnésie. Le fer obtenu a été examiné au point de vue de sa teneur en soufre. Dans ces essais, on a cherché à se rapprocher le plus possible des conditions existant dans le haut-fourneau ; dans celui-ci le métal restant longtemps en contact avec un excès de charbon sous une couche de scories fondues. Le fer fut introduit sous forme de fragments de grosseur convenable, qui, une fois fondus, traversèrent la couche de scorie sous forme de fines gouttelettes, réalisant ainsi le contact intime du métal et de la scorie. La matière première nécessaire fut obtenue en fondant du fer de Suède dans un creuset en graphite (en vue de le carburer) et en l'additionnant de sulfure de fer et de carborundum en raison de la teneur en silicium et en soufre que l'on désirait ; le métal ainsi obtenu fut enfin grenaillé en le coulant dans l'eau à travers un crible.

Les matières constitutives des scories étaient : la chaux pure obtenue par calcination du marbre, la magnésie pure et la silice naturelle pure, toutes trois finement pulvérisées.

Chacun des mélanges une fois préparé fut introduit dans un creuset et fortement tassé dans le fond ; par-dessus, on plaça la quantité pesée de fer. Les creusets ainsi préparés furent chauffés à 1400 et 1550° dans un four à gaz à tirage forcé pendant 3 heures ; le contenu du creuset fut au bout de ce temps grenaillé comme précédemment.

Ces essais furent faits avec les charges suivantes :

1er *Essai.* — Fer 100 grammes.

a) 100 grammes	36 CaO 40,19 %	24 MgO 12,85 %	39 SiO^2 46,96 %
b) 150 grammes	28 CaO 32,06 %	24 MgO 19,77 %	39 SiO^2 48,17 %
c) 100 grammes	20 CaO 23,51 %	32 MgO 27,06 %	39 SiO^2 49,43 %

La teneur en soufre du fer obtenu était la suivante :

	Avant fusion	Après fusion	S éliminé
a)	0,56 %	0,061 %	89 %
b)	0,56 »	0,254 »	54.6 »
c)	0,56 »	0,162 »	71,0 »

2e *Essai.* — Deux charges de 100 grammes de fer furent fondus avec :

a) 150 grammes	9 CaO 34,75 %	4 MgO 11,11 %	13 SiO^2 54,14 %
b) 150 grammes	7 CaO 27,63 %	9 MgO 17,04 %	13 SiO^2 55,33 %

Produit obtenu :

	S avant fusion	S après fusion	S éliminé
a)	0,56 %	0,336 %	40,0 %
b)	0,56 »	0,320 »	42,8 »

3e *Essai.* — Deux essais de 100 grammes furent fondus avec :

a) 150 grammes	11 CaO 34,02 %	8 MgO 7,80 %	45 SiO^2 58,98 %
b) 100 grammes	12 CaO 15,42 %	24 MgO 22,20 %	45 MgO 62,38 %

Produit obtenu :

	S avant fusion	S après fusion	S éliminé
a)	0,56 %	0,369 %	34,1 %
b)	0,56 »	0,454 »	62,36 »

4e *Essai.* — 100 grammes de fer fondus avec :

a) 100 grammes	11 CaO 35,33 %	MgO 2,31 %	18 SiO^2 62,36 %
b) 100 grammes	9 CaO 29,44 %	3 MgO 7,06 %	18 SiO^2 63,50 %

Produit obtenu :

	S avant fusion	S après fusion	S éliminé
a)	0,56 %	0,376 %	32,8 %
b)	0,56 »	0,232 »	51,4 »

Ces résultats sont condensés dans les tableaux suivants :

		I. Teneur en soufre du métal coulé				II. Proportions respectives en % de CaO et MgO				
Essai		1	2	3	4	1		2	3	4
Rapport entre l'oxygène des bases et celui de la silice		1 : 1,5	1 : 2	1 : 2,5	1 : 3	1 : 1,5		1 : 2	1 : 2,5	1 : 3
Silicate		% S	% S	% S	% S	%		%	%	%
Proportion de MgO	faible	0,061 0,061	0,336 0,337	0,377 0,361	0,385 0,367	CaO MgO	40,19 12,85	34,75 11,11	34,02 7,00	35,33 2,31
	moyenne	0,255 0,254	— —	— —	— —	CaO MgO	32,06 19,77	— —	— —	— —
	forte	0,166 0,198 0,123	— 0,315 0,325	— 0,456 0,453	— 0,267 0,277	CaO MgO	23,51 27,06	27,63 17,04	29,44 7,06	29,44 7,06

Il ressort de ces essais le fait déjà connu d'ailleurs que les scories exercent une action désulfurante d'autant plus énergique qu'elles sont plus basiques. Les scories riches en chaux agissent plus énergiquement que les scories riches en magnésie ; il est à remarquer que cette action est fortement influencée par la teneur en silice.

En terminant, l'auteur donne quelques indications sur le dosage du soufre par dissolution du métal dans l'eau régale. Il ajoute qu'il est possible que le fer ait emprunté du silicium à la scorie ; pendant ces essais on chauffait deux ou trois creusets à la fois. Par suite, les scories les plus fusibles étaient chauffées plus qu'il n'était nécessaire, ce qui a pu entraîner certaines erreurs.

VARIA

Contribution à la connaissance des hydrosulfites.

Par **MM. H. Bucherer** et **A. Schwalbe.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, 1147.)

En raison de leur pouvoir réducteur élevé, les hydrosulfites ont pris, au cours de ces dernières années, une grande importance pour la teinture en cuve, et surtout depuis l'introduction de l'indigo artificiel parce que leur emploi en réduit bientôt les pertes. Cette importance a exercé une grande influence sur l'industrie des hydrosulfites. On s'est efforcé de les préparer à bas prix en augmentant les rendements et de les vendre aussi sous une forme où ils fussent moins instables qu'en solution ou même à l'état solide. Ces efforts ont été couronnés de succès et les produits d'addition des hydrosulfites avec les aldéhydes, en particulier le formaldéhyde et les cétones, sont des sels qui satisfont aux exigences les plus grandes au point de vue stabilité.

Mais il s'est trouvé que l'étude scientifique de la constitution des hydrosulfites n'a pas marché de pair avec les progrès de leur préparation industrielle, de sorte que leur composition offre encore de nombreux problèmes. On sait que les avis sont encore partagés entre l'ancienne formule de Schützenberger $NaHSO^2$ et celles indiquées plus récemment par Bernthsen $NaSO^2$ et $Na^2S^2O^4$. La « Badische Anilin und Soda Fabrik » étant parvenue à préparer le sel pur, Bernthsen a repris cette étude (*D. chem. Ges. Ber.*, XXXIII, 126). Mais, indépendamment du reste, il n'a pas élucidé avec la clarté nécessaire en particulier les deux questions suivantes : 1° la constitution des hydrosulfites ; 2° la possibilité de l'existence de sels « acides » et de sels « neutres » de l'acide hydrosulfureux, deux points qui, comme nous le verrons, sont en relation intime.

Bernthsen penche à attribuer à l'hydrosulfite de soude la formule $Na^2S^2O^4$, et à considérer comme eau de cristallisation les $2H^2O$ que l'analyse y indique. En outre, il considère cette combinaison comme la seule possible, une addition de quelques gouttes d'alcali provoquant une réaction basique, et une addition de quelques gouttes d'acide une réaction acide avec dépôt de soufre. Grossmann combat cette façon de voir et admet des sels Me^2SO^2 et des sels $MeHSO^2$.

Notre avis, c'est que la vérité se trouve entre ces deux opinions. D'après les expériences résumées ci-dessous, nous sommes arrivés à la conclusion que sur les deux molécules d'eau du sel, l'une, en tous cas, ne joue pas le rôle d'eau de cristallisation, mais bien celui d'eau de constitution. La formule de l'hydrosulfite serait ainsi $Na^2H^2S^2O^5$. Ce composé ne serait cru seul neutre qu'en ce que sa réaction est neutre, mais serait en réalité, un sel acide, par le fait qu'il renferme encore deux hydrogènes typiques qui, par substitution de deux radicaux acides monovalents, conduisent à un sel $Me^4S^2O^5$ dont la réaction est alcaline. Si notre supposition est exacte, on connaîtrait déjà des analogies avec ce cas. par exemple, le bicarbonate de soude, considéré comme sel acide bien que sa réaction soit neutre. Et il existe bien d'autres composés de ce genre : les sels de l'acide sulfureux, de l'acide phosphorique, de l'acide acétique, etc. La désignation sels acides et sels neutres n'est conforme aux faits que lorsqu'on parle des sels de bases fortes avec un acide fort, mais non lorsqu'il s'agit de bases faibles avec un acide fort ou de bases fortes avec un acide faible.

En admettant le rapport $S^2 : O^3$ comme prouvé, il s'agit alors de savoir si l'on doit admettre la formule $Na^2H^2S^2O^5 + H^2O$, qui peut donner un sel $Na^4S^2O^5$, ou la formule $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$ qui exclut la possibilité de ces combinaisons. Commme on le voit, cela revient à choisir, pour l'acide hydrosulfureux, entre la formule $H^4S^2O^5$ (correspondant à l'acide pyrophosphorique), et la formule $H^2S^2O^4$ (correspondant à l'acide dimétaphosphorique).

Nous rappellerons sommairement les faits en faveur de chaque hypothèse.

Pour la formule $Na^2S^2O^4$ il y a la préparation de ZnS^2O^4 par action du gaz sulfureux sur le zinc granulé en suspension dans l'alcool absolu (Nabl, *Wiener Monatsh.*, **1899**, 679), et celle de $Na^2S^2O^4$ par action de gaz sulfureux sur du sodium métallique en suspension dans l'éther (demande de brevet allemand B 33803 du 18 novembre **1902**). Mais cela ne prouve pas que le sel formé, une fois en présence d'eau, ne l'absorbe plus ou moins rapidement pour passer au type $Me^2H^2S^2O^5$. A ce point de vue, il est surprenant de voir que Bernthsen et Bazlen ont déterminé la teneur en eau de l'hydrosulfite par dessiccation à 120°. Si cela provient du fait que le départ de l'eau ne s'effectuait pas totalement aux températures plus basses, ce fait serait en faveur de la supposition qu'il s'agit d'eau de constitution et, par conséquent, en faveur de la formule $Na^2H^2S^2O^5$. La différence de 0,34 % entre la teneur obtenue (16,8) et celle qu'on calcule d'après la formule (17,14 %) est peut-être aussi un indice de la difficulté qu'on éprouve à éliminer cette eau.

En ce qui concerne l'existence de deux séries de sels, Bernthsen, comme nous l'avons vu, ne tient compte que des combinaisons $MeOS^2O^4$ et $Me^2S^2O^4$ et pas du tout de la possibilité que $Me^2H^2S^2O^5$ soit le sel acide et $Me^4S^2O^5$ le sel neutre.

C'est pour cela que Bernthsen écrit CaS^2O^4 la combinaison calcique peu soluble indiquée par Grossmann, alors que l'on a montré ultérieurement que la formule de ce sel était $Ca^2S^2O^5$. C'est évidemment à cause de ces bases erronées qu'il est difficile de concilier les travaux des deux savants. Remarquons aussi que le fait signalé par Bernthsen (qu'en ajoutant une ou deux gouttes d'alcali au sel de zinc, il se

forme un précipité d'hydrate de zinc) est aussi peu contraire à l'existence de sels $Me^4S^2O^5$ que la réaction neutre de l'hydrosulfite de soude. En présence de sels de zinc, il est impossible, en effet, de préparer certains sels de soude qu'on peut produire dans d'autres conditions (sels des alcools aromatiques et de l'éther acétacétique).

Au contraire, un fait bien en faveur de la présence d'eau de constitution dans la molécule d'hydrosulfite et d'hydrogène typiques dans ce sel, c'est la façon dont il se comporte avec les aldéhydes et les cétones. Il y a, dans ce cas, analogie complète avec le bisulfite. Au contraire du sulfite neutre, ce sel forme avec la formaldéhyde une combinaison stable HO CH^2 SO^3Na, qui se produit par transposition de l'hydrogène typique. Examinons comment une combinaison analogue pourrait se former avec le sel $Na^2S^2O^4$. Les deux seules formules développées possibles sont les suivantes, si l'on suppose une configuration symétrique en faveur de laquelle parlent le mode de formation à partir de deux molécules de bisulfite et la capacité de réaction avec deux molécules d'aldéhyde :

```
                                O       O
O = S — S = O                    \\   //
    |   |                          S — S
    O   O                        //|   |\\
    |   |                       O  |   |  O
   Na   Na                        Na   Na

      I                              II
```

La première de ces formules est préférable étant donnés les rapports entre les hydrosulfites et les bisulfites ainsi que les préparations par action directe de gaz sulfureux sur le sodium et le zinc, mais on ne comprend pas bien alors la formation du produit d'addition avec l'aldéhyde. Une combinaison de la formule

```
O = S — S = O                                          O = S — S = O
    |   |                                                  |   |
    O   O      donnerait un produit d'addition             O   O
    |   |                                                  |   |
   Na   Na                                   Na — O — CH²   CH² — O — Na
```

Mais celui-ci ne saurait être stable, par dissociation électrolytique il fournirait sûrement de la soude et la combinaison hydroxylée

```
        O = S — S = O
            |   |
            O   O
            |   |
   HO — CH²     CH² — OH
```

Il en serait de même avec la seconde formule :

```
O       O               O       O                          O       O
 \\   //                 \\   //                            \\   //
   S — S        ——>        S — S               ——>            S — S
 //|   |\\               //|   |\\                          //|   |\\
O  |   |  O             O  |   |  O                        O  |   |  O
  Na   Na      Na — O — CH²   CH² — O — Na             HO. CH²    CH². OH
```

ce qui est contredit par les faits expérimentaux. Il est vrai que l'on trouva légèrement alcaline la réaction de l'hydrosulfite NF de Hœchst, mais cela était dû à quelque impureté, et une goutte d'acide sulfurique normal suffit à rendre la solution neutre. Le titrage donna, en moyenne, que pour obtenir une réaction acide il fallait ajouter à 10 grammes d'hydrosulfite NF 7,3 c. c. d'acide sulfurique normal. Il en résulte pour ce produit d'addition : 1° que la réaction de ce composé est neutre ; 2° que son poids moléculaire est d'environ 274. Avec la formule $Na^2S^2O^4 + 2CH^2O + 2H^2O$ le poids moléculaire est égal à 270 et la quantité d'acide normal à ajouter à 10 grammes de produit pour obtenir la réaction acide de 7,4 c. c. Il est facile de voir qu'on peut expliquer la réaction neutre de la combinaison hydrosulfitique en admettant qu'il entre au moins une molécule d'eau dans la constitution de l'hydrosulfite, c'est-à-dire en admettant la formule $Na^2H^2S^2O^5$ au lieu de $Na^2S^2O^4$. La formule développée devient alors :

```
                      H       H
                      |   O   |
(III)       Na — O — S /   \ S — O — Na
                      ||      ||
                      O       O
```

Quand ce corps se combine à deux molécules de formaldéhyde, le processus est identique avec celui qui se produit avec le bisulfite, et il se forme le produit d'addition

```
                   HOCH²   CH²OH
                      |  O  |
(IV)        Na — O — S/___\S — O — Na
                      ||    ||
                      O     O
```

dont on peut prévoir la réaction neutre comme celle de la combinaison du sulfite acide :

$$\begin{array}{c} HO - CH^2 \\ | \\ Na - O = S = O \\ \| \\ O \end{array}$$

On a donc pensé à poursuivre plus avant l'analogie entre les hydrosulfites et les bisulfites en examinant s'ils se condensent comme les sels des acides oxyméthylènesulfoniques avec les amines et spécialement les amines aromatiques, en formant des produits analogues à l'acide monométhyl-aniline-ω-sulfonique $C^6H^5AzCH\ H^2SO^3Na$, par exemple. Si c'était le cas, notre hypothèse sur la formule IV trouvait une nouvelle confirmation, et l'on pouvait aussi utiliser ces expériences à la détermination de la grandeur moléculaire du produit primitif de condensation. Nos essais préliminaires ont confirmé l'analogie dont il s'agit et nous nous réservons de les poursuivre.

Nous avons opéré en condensant, à la température ordinaire, un poids connu de formaldéhyde hydrosulfite en solution concentrée avec un léger excès d'aniline, d'orthotoluidine et de monométhylaniline. On dosait ensuite l'excès résiduel de base aromatique, ce qui permettait de connaître les quantités de chaque produit entrées en réaction. En se basant sur l'équation :

$$2\,RAzH^2 + NaO - \overset{\displaystyle HOCH^2}{\underset{\displaystyle O}{S}} \overset{O}{\frown} \overset{\displaystyle CH^2OH}{\underset{\displaystyle O}{S}} - ONa + xH^2O = NaO - \overset{\displaystyle RAzHCH^2}{\underset{\displaystyle O}{S}} \overset{O}{\frown} \overset{\displaystyle CH^2RAzH}{\underset{\displaystyle O}{S}} - ONa + (x + 2)\,H^2O$$

on pouvait ainsi déterminer la grandeur moléculaire du formaldéhyde hydrosulfite.

Dans nos essais, nous avons remarqué le même phénomène que celui qui se produit dans la formation des sels oxyméthylsulfoniques. Après avoir mélangé les composants, il faut attendre un certain temps pour que la réaction s'amorce, puis elle devient très rapide, et de nouveau très lente, de sorte qu'il est très difficile d'en saisir la fin. Par suite, les poids moléculaires obtenus par cette méthode ne concordent ni entre eux, ni avec les résultats du titrage. Avec l'aniline nous avons trouvé M = 282,4, avec la toluidine M = 288,1 et avec la monométhylaniline M = 332. En partant du résultat obtenu par titrage avec l'acide sulfurique, on arriverait à ce résultat que 1 molécule de formaldéhyde hydrosulfite se combine à froid avec 1,94 mol. d'aniline, 1,9 mol. de toluidine et 1,65 mol. de monométhylaniline. Nous nous proposons d'étudier les conditions dans lesquelles on peut arriver au rapport vrai 1 : 2. Les produits de condensation du formaldéhyde hydrosulfite avec l'aniline et l'o-toluidine sont facilement solubles dans l'eau ; celui qu'on obtient avec la monométhylaniline est moins soluble et se sépare du liquide en paillettes cristallines.

Nous publierons dans un autre mémoire les résultats de l'analyse élémentaire de ces produits que nous nous proposons de nommer acides ω-hydrosulfoniques (type : acide aniline-ω-hydrosulfonique).

Il nous a semblé intéressant de déterminer si les cyanures réagissent sur ces produits de condensation pour fournir les nitriles des glycines, comme c'est le cas pour les acides ω-sulfoniques.

Quand on considère la formule de l'acide monométhylaniline-ω-hydrosulfonique :

$$NaO - \overset{\displaystyle C^6H^5AzHCH^2}{\underset{\displaystyle O}{S}} \overset{O}{\frown} \overset{\displaystyle CH^2AzHC^6H^5}{\underset{\displaystyle O}{S}} - ONa$$

on reconnaît que les conditions de condensation avec les cyanures sont un peu différentes de celles qui existent pour les acides ω-sulfoniques, condensation qui s'effectue suivant le schéma :

$$\frac{CAz.\ K}{R.\ AzH.\ CH^2 - \underset{\displaystyle O\ \ O}{S} - O.\ Na} \longrightarrow R.\ AzH.\ \overset{\displaystyle CAz}{CH^2}\ \Big|\ \overset{\displaystyle K}{\underset{\displaystyle O\ \ O}{S}} - O - Na$$

parce que la liaison, dans ce cas, du métal directement au soufre n'a rien de surprenant étant donné la constitution admise pour l'acide sulfureux, et parce que, d'autre part, le sulfite neutre est formé à une réaction alcaline si faible qu'elle ne peut décomposer l'acide ω-sulfonique non encore entré en réaction. Mais si cette production de nitrile s'effectue aussi avec les acides ω-hydrosulfoniques, il faut que l'hydrosulfite ait, lui, la constitution :

$$NaO - \overset{\displaystyle K}{\underset{\displaystyle O}{S}} \overset{O}{\frown} \overset{\displaystyle K}{\underset{\displaystyle O}{S}} - ONa$$

et il faut que les propriétés basiques de ce produit ne soient pas assez intenses pour qu'il décompose l'acide ω-hydrosulfonique avant sa réaction sur le cyanure.

Nos essais, effectués d'abord sur l'acide monométhylaniline-ω-hydrosulfonique, ont montré que l'analogie est complète avec les composés bisulfitiques et nous considérons ce fait comme une nouvelle preuve en faveur de notre formule. Les rendements en nitrile sont plus faibles actuellement que ceux qu'on obtient avec les acides ω-sulfoniques, mais nous étudions les conditions dans lesquelles on peut les relever.

En résumé, nous arrivons aux conclusions suivantes :

L'hydrosulfite extrait de sa solution aqueuse renferme au moins une molécule d'eau de constitution et, en raison de la configuration symétrique pour laquelle parle sa préparation à partir de 2 molécules de bisulfite, nous lui attribuons la formule.

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & \diagup O \diagdown & | & & \\ NaO & - & S & \text{———} & S & - & ONa \\ & & \| & & \| & & \\ & & O & & O & & \end{array}$$

Il possède donc deux atomes d'hydrogène acide liés au soufre et c'est, malgré sa réaction neutre, un sel acide. Le sel normal, abstraction faite de son eau de cristallisation, est de composition $Na^4S^2O^5$ et sa réaction est alcaline. Le sel disodique $Na^2H^2S^2O^5$ se condense avec le formaldéhyde pour former un produit d'addition analogue aux acides oxyméthylènesulfoniques :

$$\begin{array}{ccccccc} & & HOCH^2 & & CH^2OH & & \\ & & | & \diagup O \diagdown & | & & \\ NaO & - & S & \text{———} & S & - & ONa \\ & & \| & & \| & & \\ & & O & & O & & \end{array}$$

Ce produit, connu dans l'industrie sous le nom d'hydrosulfite NF, peut se condenser avec les amines. Les composés résultants, les acides ω-hydrosulfoniques, sont en relation intime avec les acides ω-sulfoniques obtenus à partir des sels oxyméthylènesulfoniques. Comme eux, ils ont la propriété de réagir avec les cyanures pour donner des nitriles de glycines. En ce qui concerne les hydrosulfites des métaux alcalino-terreux et des métaux lourds, il est à prévoir que leur constitution correspond à celle du sel de sodium. Mais il se peut, si l'on raisonne par analogie, que si les métaux alcalino-terreux peuvent former des sels $Me^2S^2O^5$ il n'en soit pas de même pour tous les métaux lourds.

Fabrication et purification de l'acétone

Par **M. A. Marshall**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XXIII, p. 645.)

Comme on sait, l'acétone est produite par distillation sèche de l'acétate de chaux, un des principaux produits accessoires obtenus dans la carbonisation du bois. La consommation d'acétone est considérable ; elle est employée dans la fabrication des poudres sans fumée, d'objets en celluloïde, et pour la préparation d'un grand nombre de produits chimiques. En Angleterre notamment, on consomme une grande quantité d'acétone, pour la fabrication de la cordite. Les autres produits qui prennent naissance, en même temps que l'acide acétique, dans la distillation du bois — charbon de bois, goudron, créosote, alcool méthylique et, dans le cas de bois résineux, térébenthine — ont tous une certaine valeur et sont de vente courante. Il est donc évident que la carbonisation du bois, faite d'une manière rationnelle et scientifique, constitue une industrie rémunératrice, surtout là où il y a beaucoup de bois à bon marché.

Dans la transformation de l'acétate de chaux en acétone, il n'y a qu'un petit nombre de produits accessoires.

La matière, qui reste dans les cornues, consiste en carbonate de calcium impur, en mélange avec une certaine quantité de goudron ; elle n'a aucune valeur.

La purification du distillat brut fournit une certaine quantité de goudron, qui peut être employé comme combustible, et, dans la distillation fractionnée, il y a une certaine proportion de fractions à point d'ébullition élevé, fractions consistant principalement en homologues supérieurs de l'acétone. Ces derniers ne sont pas bien recherchés, mais il n'est pas douteux qu'on pourra leur trouver des débouchés convenables, lorsqu'on les aura suffisamment fait connaître. L'acétone éthylméthylique s'obtient directement à un état de grande pureté ; elle se trouve en mélange avec environ 12 % d'eau et n'est accompagnée que de très petites quantités d'autres impuretés. Rien ne s'oppose à l'emploi de cette substance pour dénaturer l'alcool destiné à certains usages industriels, attendu que le point d'ébullition de l'acétone éthylméthylique 79,7 et celui de l'alcool 79,3 sont très voisins et que le mélange de ces deux produits a un point d'ébullition constant de près de 74°.

Telle qu'elle est faite habituellement, la préparation d'acétone brute en partant d'acétate de chaux, consiste à chauffer à feu nu, dans des cornues, des charges de 300-600 livres d'acétate de chaux gris; la dernière portion du distillat est chassée au moyen d'un courant de vapeur. Le distillat se sépare en deux couches, dont l'inférieure contient la majeure partie de l'acétone, en mélange avec l'eau, tandis que la supérieure consiste principalement en matières goudronneuses. On sépare les deux couches et on lave la supérieure à l'eau, à plusieurs reprises, en réunissant les eaux de lavage à l'inférieure. Le mélange ainsi obtenu, consistant principalement en acétone et eau, est alors neutralisé par la soude caustique et soumis à la distillation fractionnée.

L'appareil dont on se sert, dans ce but, est du même type que celui qu'on emploie maintenant presqu'universellement au fractionnement de liquides organiques. La vapeur est forcée de s'élever le long d'une tour en cuivre, pourvue d'un certain nombre de plateaux, dont chacun se remplit de liquide qui s'écoule de nouveau le long de la tour. De l'extrémité supérieure de la tour, la vapeur est dirigée dans un condensateur tubulaire ; ici, la vapeur se condense partiellement et la partie non condensée retourne au sommet de la tour, d'où elle passe dans un autre condensateur, pour être condensée. Ce premier distillat n'est pas encore suffisamment pur pour pouvoir satisfaire à tous les besoins, au point de vue de la fabrication de poudres sans fumée. Il n'est certes pas difficile de préparer de l'acétone exempte d'eau et ne contenant que des traces de cétones supérieures, mais il y a d'autres impuretés, dont il est très onéreux d'éliminer les dernières traces. C'est pourquoi, l'acétone est de nouveau mélangée avec plusieurs fois son poids d'eau, avec ou sans addition d'autres substances, et soumise à une seconde distillation fractionnée. De temps en temps, on essaie le distillat au permanganate, et lorsque la coloration persiste pendant le temps voulu, l'acétone est introduite dans un récipient approprié. L'essai au permanganate a fait l'objet d'une étude approfondie de la part de Conroy (1), et il suffira de le rappeler ici.

Il consiste à traiter 100 centimètres cubes d'acétone par 1 centimètre cube de permanganate de potassium en solution à 0,1 $^0/_0$ et à noter le temps que met, à 15°C., la coloration rose caractéristique à disparaître. Suivant les stipulations du département de la guerre, la coloration doit persister pendant 30 minutes. Il convient de citer encore deux autres clauses du cahier de charge le plus récent.

« L'acétone ne doit contenir aucun corps étranger, si ce n'est de petites quantités de produits se formant normalement dans la fabrication de l'acétone (arrière-produits normaux). Elle doit être incolore et parfaitement transparente, et, mélangée avec de l'eau, en toutes proportions, elle ne doit pas se troubler. Evaporée au bain-marie bouillant, elle ne doit laisser aucun résidu. Son poids spécifique ne doit pas dépasser 0,800 à 15°,5C. »

Ces clauses, y compris l'essai au permanganate, font qu'on ne peut employer que les fractions moyennes de la distillation et que l'acétone fournie est exempte de toute impureté, à l'exception de petites quantités de cétone éthylméthylique.

Or, bien que l'acétone employée par la poudrerie royale, satisfît à toutes les conditions mentionnées plus haut, on a trouvé que, conservée un an ou deux, elle avait subi des modifications assez profondes. C'est ainsi que l'essai au permanganate durait, dans un grand nombre de cas, quelques minutes à peine, et l'acétone prenait une teinte brun jaunâtre foncé. Avant de pouvoir être employée, l'acétone a dû subir une redistillation.

En présence de ce fait, l'inspecteur de la poudrerie royale m'a chargé de rechercher pourquoi certaines fournitures d'acétone s'altèrent rapidement, tandis que d'autres ne subissent aucune modification des années durant. Il fallait, en outre, trouver un remède au mal.

A cette époque, on déterminait l'acidité de l'acétone par titrage avec la soude caustique, en présence de phénolphtaléine comme indicateur, mais on négligeait totalement de rechercher et de doser, s'il y avait lieu, les bases faibles. En opérant, pour différents échantillons d'acétone du commerce, en présence de méthylorange ou de nitrophénol, il a été constaté qu'un grand nombre de ces échantillons contenaient des quantités appréciables de corps basiques, tandis que la plupart des autres étaient neutres à ces indicateurs, un très petit nombre seulement étant faiblement acides.

Quoiqu'il en soit, il a été constaté, que les acétones altérées contenaient toutes des quantités relativement grandes de substances basiques, tandis que les acétones qui se conservaient bien, étaient presque ou complètement neutres.

Plusieurs tonnes d'acétone ont été préparées, d'après le procédé décrit plus haut, en partant de trois chargements différents d'acétate de chaux, et rectifiées en présence de soude caustique.

Chacune des acétones ainsi obtenues a été partagée en trois portions: une portion n'a plus subi aucun traitement, la seconde a été rerectifiée sur la soude caustique et la troisième l'a été en présence d'un léger excès d'acide sulfurique. Ce dernier avait pour but de se combiner aux corps basiques et fournir un distillat parfaitement neutre ou para-nitrophénol. Une certaine quantité d'acétone brute a été également purifiée par distillation avec l'acide sulfurique et redistillation d'une moitié avec la soude caustique et de l'autre avec l'acide sulfurique. Les onze portions ainsi obtenues ont été essayées au permanganate, un mois après la distillation d'abord, et ensuite de temps en temps.

Dans le tableau suivant, sont réunis les résultats obtenus avec les acétones en question, vieilles d'un mois, d'une part, et de sept mois d'autre part.

Toutes ces acétones, fraîchement préparées, résistent à l'essai au permanganate pendant au moins 100 minutes.

On voit que les acétones, distillées avec l'acide, non seulement ont conservé leur grande pureté première, mais encore elles ont été attaquées par le permanganate beaucoup plus lentement que les échantillons distillés avec la soude caustique seule. Il n'est pas douteux que cette circonstance soit due, en partie, aux réactions chimiques qui se produisent relativement vite, dans les acétones basiques fraî-

(1) *Journ. Soc. chem. Ind.*, **1900**, p. 206.

chement distillées, entre les corps alcalins et les autres substances, réactions qui donnent naissance à des combinaisons réduisant le permanganate.

Ces essais montrent clairement qu'en rectifiant en présence d'acide sulfurique, au lieu de soude caustique, opération qui ne demande pas de frais supplémentaires, on est à même d'obtenir des acétones d'une pureté beaucoup plus grande et ne s'altérant pas par la conservation. Les recherches sur les causes exactes de ce fait, ainsi sur la vraie nature des modifications d'ordre chimique qui se produisent, ne sont pas encore terminées. Il n'est pas très aisé de se prononcer avec certitude sur les corps basiques qui se rencontrent dans les acétones du commerce, attendu qu'il n'y en a, même dans les produits les plus mauvais, que 0,01 % environ. Jusqu'à présent, je n'ai examiné de plus près que les substances alcalines, en présence dans les premières fractions ; elles consistaient, dans l'échantillon que j'ai examiné, en monométhylamine, en mélange avec environ 25 % d'ammoniaque. Cependant, différentes fractions montrent qu'il y a encore d'autres amines en présence, telle la méthylamine. Les premières fractions ont une réaction fortement alcaline, principalement due au corps dont il a été question ; les fractions moyennes sont moins alcalines, mais vers la fin de la distillation, l'alcalinité augmente de nouveau. Cette dernière constatation indique la présence de bases à point d'ébullition supérieur à celui de l'acétone, ou bien de bases qui, en mélange avec l'acétone, forment des produits bouillant à une température plus élevée que l'acétone seule.

		Alcalinité centimètre cube N/10 par 100 centimètres cubes	Esssai au permanganate		
			Un mois	Sept mois	
			Minutes	Minutes	%
Acétones redistillées une fois avec NaOH	I . . .	0,12	34	33	3
	II . . .	0,55	90	54	40
	III . . .	0,57	95	58	30
Les mêmes redistillées une seconde fois avec NaOH . . .	I . . .	0,12	plus de 300	225	environ 30
	II . . .	0,22	37	30	22
	III . . .	0,42	180	65	36
Les mêmes redistillées avec H^2SO^4 . . .	I . . .	0	plus de 300	plus de 300	—
	II . . .	0	plus de 300	plus de 300	—
	III . . .	0	plus de 300	225	environ 30
Acétone brute distillée avec H^2SO^4 et redistillée avec NaOH . . .		0	80	48	40
Acétone brute distillée avec H^2SO^4 et redistillée avec H^2SO^4 . . .		0	180	260	44

Il est désirable que l'acétone marchande soit exempte de tous ces produits basiques, de même que de substances acides. C'est pourquoi, on a ajouté, dans le cahier de charge, la clause suivante :

« L'acétone ne doit contenir plus de 0,002 % d'anhydride carbonique et elle doit être parfaitement neutre. »

Les substances basiques et acides peuvent être recherchées et dosées par les procédés connus. A la Poudrerie Royale, les corps basiques et les corps fortement acides sont ordinairement dosés en diluant l'acétone avec un égal volume d'eau distillée bouillie, en ajoutant 2-4 gouttes de solution aqueuse saturée de para-nitrophénol et titrant, suivant le cas, avec une solution acide ou alcaline.

Les acides faibles peuvent être recherchés et dosés, en mélangeant, ici aussi, l'acétone avec un égal volume d'eau, en chauffant à ébullition pendant 5-10 minutes, et titrant avec une lessive alcaline, en présence de phénolphtaléine. En ce qui concerne l'anhydride carbonique, on le dose rapidement en opérant comme ci-dessus, mais sans porter le liquide à l'ébullition.

La majeure partie d'acétone employée dans ce pays est importé de l'étranger. Or, il n'y a aucune raison plausible à cela. On peut certes prétendre, qu'il n'y a nulle part, autant de bois qu'en Amérique et en Autriche. Mais cette assertion ne tient pas debout, car une très grande partie de notre acétone est produite à Hambourg et dans d'autres endroits en Allemagne, au moyen d'acétate de chaux importé d'Amérique. Or, ce qui peut être fait en Allemagne peut être fait aussi en Angleterre. Il en est de même de la distillation sèche du bois, qui peut acquérir, chez nous, un développement plus grand qu'elle n'a eu jusqu'à présent. Il est vrai que le bois coûte plus cher ici que dans bien d'autres pays, mais, d'un autre côté, on obtient pour le charbon de bois des prix élevés et on en consomme de grandes quantités, pour les besoins de la métallurgie et d'autres industries diverses. Le Royaume-Uni importe annuellement du bois pour la somme de 625 000 000 de francs environ. Dans ce total sont évidemment comprises d'énormes quantités de bois de construction, mais il reste encore assez de bois pour être employé, avec avantage, à la fabrication de charbon de bois, d'alcool méthylique et d'acétone.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 3 juillet. — Sur une inégalité relative à la connexion linéaire et sur le calcul du genre numérique d'une surface algébrique. Note de M. Emile Picard.

— Propagation des ondes le long d'une colonne liquide compressible, se composant de filets à vitesses inégales et remplissant un tuyau élastique horizontal, sans tension longitudinale. Note de M. J. Boussinseq.

— Sur les acides camphoacétiques et β-camphopropionique. Note de M. A. Haller.

Il résulte de cette note que, à l'inverse de ce qui se passe avec le camphre cyanoiodé qui, à part quelques exceptions qui ont été signalées en leur temps, fonctionne toujours comme une molécule énolique, le camphocarbonate de méthyle se comporte comme un corps β-cétonique et fournit des produits en C, quand on traite son dérivé sodé soit par des iodures alcooliques (Minguin, Brühl, Haller), soit par des éthers iodés. En outre, grâce à cette propriété que possède l'éther camphocarbonique, on peut facilement préparer ses homologues supérieurs en passant par les éthers doubles auxquels on enlève le groupement carboxyméthyle.

— Sur l'existence, dans le sureau noir, d'un composé fournissant de l'acide cyanhydrique. Note de M. Guignard.

La feuille fraîche du sureau noir fournit une assez forte proportion d'acide cyanhydrique. Après les feuilles ce sont les fruits en voie de développement et encore verts qui en fournissent le plus, les autres parties du végétal en contiennent des traces ou même pas du tout. La production de cet acide paraît être due à un glucoside qui est dédoublé par un enzyme. Il semble que le glucoside n'existe que temporairement dans les tissus verts, pendant la période végétative où le métabolisme est actif comme cela a lieu pour la phaséolunatine des *Phaseolus lunatus* et la dhurrine du *Sorghum vulgare*.

— Synthèse des trois diméthylcyclohexanols tertiaires et des hydrocarbures qui s'y rattachent. Note de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe.

Par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur les trois méthylcyclohexanones, il est facile de préparer avec un excellent rendement les trois diméthylcyclohexanols correspondants :

Avec la méthylcyclohexanone 1 : 2 (bouillant à 162°-163°), donne le diméthyl-1 : 2-cyclohexanol-1 qui bout à 166° (corr.) dont la densité est $d_0^0 = 0,9365$. Cet alcool, déshydraté par le chlorure de zinc, anhydre, fournit le diméthylcyclohexène bouillant à 132° (corr.), $d_0^0 = 0,8411$, hydrogéné par le nickel réduit, cet hydrocarbure fournit le diméthylcyclohexane 1 : 2.

La méthylcyclohexanone-1 : 3 (bouillant à 169°) fournit le diméthyl-1 : 3-cyclohexanol-1, ébullition : 190° (corr.), $d_0^0 = 0,9218$. Il fournit un phényluréthane fusible à 93°. Déshydraté, ce cyclohexanol donne le diméthylcyclohexène bouillant à 124° (corr.), $d_0^0 = 0,8210$, hydrogéné par le nickel, il donne la diméthylcyclohexane. Ebullition : 118° (corr.), $d_0^0 = 0,7869$.

Avec la diméthyl-1 : 4-cyclohexanone (bouillant à 169°,5), on obtient le diméthyl-1 : 4-cyclohexanol-1 : formé d'aiguilles fusibles à 50° et bouillant à 170° (corr.), son phényluréthane fond à 103°. Déshydraté par le chlorure de zinc anhydre, il donne le diméthylcyclohexène correspondant bouillant à 125° (corr.), $d_0^0 = 0,8208$.

— L'évolution des mammifères tertiaires. Réponse aux observations de M. Boule. Note de M. Charles Dépéret.

— M. Curie est nommé membre de la section de physique, en remplacement de M. Potier décédé, par vingt-neuf suffrages, M. Gernez n'en ayant obtenu que vingt-deux.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, *Les leçons sur le froid industriel*, par M. L. Marchis.

— Sur le pouvoir inducteur spécifique des métaux dans le cas des ondes calorifiques et lumineuses. Note de M. A. Broca.

— Appareil de mesure des facteurs, pénétration et quantité de rayons X, et totalisateur radiophotométrique. Note de M. G. Contremoulins.

— Propriétés magnétooptiques du fer ionoplastique. Note de MM. L. Houllevigue et H. Passa.

— Méthode pour établir des écrans colorés, destinés à isoler certains groupes de radiations spéciales. Note de M. F. Monpillard.

— Préparation de combinaisons binaires des métaux par l'aluminothermie. Note de M. A. Colani.

On tasse dans un creuset brusqué à la magnésie un mélange intime et parfaitement desséché de l'oxyde et de l'aluminium en proportions théoriques et du métalloïde qui doit être en excès s'il est volatil. On enflamme avec une cartouche de magnésium. La réaction est souvent très vive. Pour que la préparation soit réussie, il faut que la masse parfaitement fondue se soit séparée en deux couches, l'une d'alumine et l'autre de produit cherché. On obtient ainsi des produits qui sont, en général, souillés d'un peu d'aluminium et parfois de fer. L'auteur a obtenu ainsi Mn^3P^2, Fe^2P, U^3As^2, FeSi.

— Constitutions et propriétés des aciers à l'aluminium. Note de M. Léon Guillet.

L'aluminium n'a pas d'action importante sur les propriétés mécaniques des aciers tant qu'il est en quantité inférieure à 2 %. Jusqu'à 15 %, l'aluminium entre en solution dans le fer. La solution feraluminium ainsi formée ne se dissout pas dans le carbone ; aussi la perlite prend-elle une forme granuleuse, qui explique la fragilité de certains aciers et la martensite ne se produit par trempe que là où il y avait de la perlite. Enfin, on rencontre dans des aciers à haute teneur en aluminium de la martensite libre, bien que ces aciers renferment moins de 0,850 % de carbone.

— Combinaisons des acides sulfurique et ferrocyanhydrique. Substitution sulfonée dans la molécule des cyanures complexes. Les oxyferrocyanures. Note de M. Paul Chrétien.

Une solution saturée à froid d'acide ferrocyanhydrique dans l'acide sulfurique donne, par addition d'eau, des tablettes rhomboïdales représentées par la formule $FeCy^6H^4, 7SO^4H^2$. Si on ajoute l'eau goutte à goutte jusqu'à trouble persistant, on obtient le composé $FeCy^6H^4, 5SO^4H^2$ en aiguilles brillantes.

Si l'on dissout à chaud l'acide ferrocyanhydrique dans l'acide sulfurique concentré sans qu'il y ait production de dégagement gazeux, il se forme le composé $FeCy^6H^3SO^3H + H^2O$. En employant de l'acide sulfurique fumant ou son mélange avec parties égales d'acide à 66° Bé, il se produit deux dérivés, l'un répondant à la formule $FeCy^6SO^2$, et l'autre $FeCy^6H^3SO^3H$ qui proviennent de la fixation d'un atome d'oxygène sur le ferrocyanure de sulfuryle

$$2\,FeCy^6H^2SO^2 + O = FeCy^6SO^2 + FeCy^6H^3SO^3H$$

— Modification de la qualité initiale du fer et de l'acier employés à la fabrication des rivets après que ceux-ci ont été posés à chaud. Note de M. Ch. Frémont.

Cette note montre que le métal, après avoir subi la contraction mécanique par refroidissement sous traction, s'est sensiblement amélioré.

— Sur les acides aldéhydes-γ. Note de MM. E. Blaise et A. Courtot.

Pour obtenir les acides aldéhydes, on opère de la façon suivante : L'acide diméthylisopropénylacétique, par exemple (f. 35°) donne, par fixation de brome, l'acide ααβ-triméthyl-βγ-dibromobutyrique (f. 125°). Celui-ci, par l'action de la chaleur, perd une molécule d'acide bromhydrique et fournit une lactone bromée. De cette dernière, par action de la chaleur, ou mieux par ébullition avec la quinoléine, on passe à la lactone non saturée correspondante, qui, hydrolysée au moyen des alcalis, conduit finalement à un acide aldéhyde. D'après leurs réactions, les acides aldéhydes-γ à l'état libre ne renferment ni la fonction acide ni la fonction aldéhyde et, par suite, ils peuvent être considérés comme des acides oxylactoniques représentés par la formule suivante :

```
              V
HO — CH — C — C <
      |        |
      O———————CO
```

formule déjà proposée pour représenter l'acide orthophtalaldéhydique.

— Synthèse de la lactone de l'acide érythrique. Note de M. Lespieau.

Par distillation sous la pression ordinaire de l'acide $CH^2Cl, CHCl, CH^2\ CO^2H$, on obtient la lactone non saturée

```
CH² — CH = CH — CO
|               |
 ———————————————O
```

que l'on peut préparer aussi en faisant bouillir l'acide o-butyrique-βγ-dichloré avec du carbonate de potassium. Si l'on fait agir le permanganate de baryum sur cette lactone, il se fixe deux oxhydryles et l'on obtient le composé $C^4H^6O^4$ qui est la lactone correspondant à l'érythrite naturelle. Elle fond à 91°, elle est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, pas dans l'éther.

— Nouvelle méthode de synthèse d'alcools monoatomiques et polyatomiques. Note de M. V. Grignard.

Cette méthode consiste à faire réagir les combinaisons organomagnésiennes mixtes de formule RMgX sur les dérivés halogénés d'alcools mono ou polyatomiques. Ainsi avec la monochlorhydrine du glycol, la réaction se passe en deux phases :

1° Lorsqu'on fait tomber à froid la solution éthérée de la chlorhydrine considérée dans un organomagnésien, la réaction se porte uniquement sur le ou les hydroxyles alcooliques de la manière suivante :

$$RMgX + ClCH^2CH^2OH = RH + ClCH^2.\ CH^2OMgX$$

2° Le complexe ainsi obtenu est capable de réagir sur une nouvelle molécule d'organomagnésien R'MgX qui peut parfaitement être différent du premier en donnant la réaction

$$R'MgX + ClCH^2.\ CH^2OMgX = MgX'Cl + RCH^2.\ CH^2OMgX$$

— Sur la décahydronaphtylcétone-β et la décahydronaphtylamine-β. Note de M. Henri Leroux.

Le décahydronaphtol-β oxydé par l'acide chromique en solution acétique donne la décahydronaphtylcétone-β. Ebullition : 116° sous 15 millimètres $d_0^0 = 0{,}988$, $n_D = 1{,}4854$.

Si on réduit l'oxime de cette cétone par le sodium en solution alcoolique, on obtient la décahydronaphtylamine β. Ebullition : 112° sous 15 millimètres.

— Nouveaux dérivés des éthers mésoxaliques. Note de M. Ch. Schmidt.

Condensés avec les éthers cyanacétiques et les amines aromatiques, les éthers mésoxaliques fournissent, dans le premier cas, des composés saturés et des composés à liaison éthylénique ; dans le second cas, il ne se forme que des composés saturés résultant de la combinaison de deux molécules d'aniline à une molécule d'éther mésoxalique

```
CO²R                                  CO²R
|  /OH                                |  /AzHC⁶H⁵
C<          + 2 AzH²C⁶H⁵ = 2 H²O + C<
|  \OH                                |  \AzHC⁶H⁵
CO²R                                  CO²R
```

— Sur la spartéine. Action de l'iodure d'éthyle. Note de MM. Moureu et Amand Valeur.
D'après les recherches de MM. Valeur et Moureu dans l'action de l'iodure d'éthyle sur la spartéine, il se forme de l'iodhydrate de spartéine et à l'état libre ou uni à l'acide iodhydrique, deux iodéthylates isomériques.
— Densité de l'anhydride carbonique et du gaz ammoniac et du protoxyde d'azote, par Philippe A. Guye et Alexandre Pintza.
— Thermochimie du néodyme. Note de M. Camille Matignon.
La thermochimie du néodyme montre les métaux voisins du groupe des terres rares viennent se placer entre les alcalino-terreux et le magnésium.
— Influence des éléments de la farine bise sur l'extraction du gluten et sur la panification. Note de MM. Lindet et Ammann.
— Sur la cause du dépérissement des vignes de la Tunisie, de l'Algérie et du Midi de la France. Note de M. L. Ravaz.
Ce dépérissement est dû à la surfructification. Le remède consiste dans la taille courte, l'enlèvement des grappes en excès, fumure copieuse et, quand s'est possible, arrosages en été.
— Sur la présence d'un glucoside cyanhydrique dans les feuilles de sureau : *Sambucus nigra*. Note de MM. Em. Bourquelot et Em. Danjou.
Sous l'influence de l'émulsine, le suc de feuilles fraîches de sureau donne de l'acide cyanhydrique et, en même temps, du glucose et un aldéhyde. Il y a donc un glucoside cyanhydrique dans les feuilles fraîches de sureau, mais il n'existe pas d'enzyme qui en puisse produire le dédoublement.
— Modifications et rôle des organes segmentaires chez les formes épitoques d'Armélines Polychètes. Note de M. Louis Fage.
— Sur les épipodites des Crustacés Encyphotes. Note de M. H. Coutière.
— Sur la découverte de la houille à Abaucourt (Meurthe-et-Moselle). Note de M. René Nicklès.
— Observations relatives à la note précédente de M. Nicklès, par M. Zeiller.
— Sur les Préalpes subbétiques aux environs de Jaen. Note de M. Robert Douvillé.
— Contribution à la Tectonique des Karpathes méridionales. Note de M. Murgoci.
— Fixation des substances chimiques sur des cellules vivantes. Note de MM. Charrin et Le Play.
— M. Lebon envoie un travail permettant de reconnaître rapidement si un nombre est premier.
— M. Raphaël Dubois adresse une note « sur les cultures minérales et les éobes ».
— Sur l'oxygène du lactose. De l'ablation de la mamelle chez les femelles en lactation. Note de M. Ch. Porcher.

Séance du 10 juillet. — M. le ministre de l'instruction publique adresse une ampliation du décret du Président de la République approuvant l'élection de M. P. Curie dans la section de physique à la place laissée vacante par le décès de M. A. Potier.
— Calcul pour les diverses contextures et épaisseurs de parois possibles, de la résistance élastique qu'un tuyau sans tension longitudinale oppose au gonflement de la colonne liquide le remplissant.
— Sur quelques expériences relatives à l'activation de l'uranium. Note de MM. Becquerel.
L'émanation répandue par les sels d'uranium semble se fixer sur les corps très divisés, à la manière d'une teinture ; l'auteur a pensé la fixer sur le noir de fumée et à brûler ensuite le charbon. Il a constaté que le noir de fumée entraînait de très petites quantités d'un corps ayant acquis une activité plusieurs milliers de fois plus grande que celle de l'oxyde noir d'urane ordinaire.
— Sur le traitement des trypanosomiases par l'acide arsénieux et le trypanroth. Note de M. A. Laveran.
Les faits consignés dans cette note montrent qu'on ne peut pas fonder grand espoir en la thérapeutique pour combattre les trypanosomiases des animaux domestiques dans les régions où ces maladies sont enzootiques ou épizootiques, les animaux à peine guéris seraient exposés à s'infecter de nouveau. C'est à prévenir ces maladies qu'il faut s'appliquer, plutôt qu'à les guérir.
— M. A. Grandidier présente la carte de la Russie d'Europe au $\frac{1}{2\,000\,000}$ que vient de terminer M. le colonel Jules de Scholkasky, président de la section cartographique de la Société impériale russe de Géographie.
— S. A. le prince de Monaco fait hommage à l'Académie du fascicule XXX des résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht. Ce fascicule a pour titre :« Description des Antipathaires et Cérianthaires recueillis par S. A. S. le Prince de Monaco dans l'Atlantique Nord (1886-1902).
— Traitement des fractures par le mouvement. Note de M. Lucas-Championnière.
— Emploi des fusées contre la grêle. Note de M. E. Vidal.
— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance les ouvrages suivants :
1° Calcul des probabilités, sa portée objective et ses principes, par Paul Mansion.
2° Coordenados geograficos de puntos comprendidos en la zona de la totalidad del eclipse de sol de 30 de agosto de 1905, publié par la Direccion general del instituto geographico y estadistico de Madrid.
3° L'invasion du criquet pèlerin en Egypte (1904), par Maurice Boniteau-Bey.
4° Emploi des fusées contre la grêle. Résultats obtenus par le Dr E. Vidal.
5° Traité général de viticulture. Ampélographie publié sous la direction de P. Viala. Secrétaire général V. Vermorel, t. VI.
— Recherches des intégrales algébriques dans le mouvement d'un corps solide pesant autour d'un point fixe. Note de M. Edouard Husson.

— Mesures de coefficients d'aimantation et étude du champ magnétique. Note de M. Georges Meslin.

— Sur une nouvelle préparation du rubidium et du calcium. Note de M. Hackspill.

Cette méthode consiste à décomposer sous l'influence de la chaleur les chlorures de ces métaux par le calcium. Avec le lithium, on obtient qu'un alliage de ce métal avec le calcium dont on n'a pu séparer le métal alcalin.

— Comparaisons des propriétés, essais et classification des aciers ternaires. Note de M. Léon Guillet.

Des recherches entreprises sur les aciers spéciaux montrent bien que l'observation micrographique d'un acier spécial ternaire permet de tirer des conclusions extrêmement intéressantes au point de vue de leurs emplois industriels et même de leur composition; le seul cas de l'acier perlitique est douteux. Il est vrai que c'est le plus fréquent au point de vue industriel.

— Sur le sulfate ferrique hydraté. Transformations moléculaires. Note de M. A. Recoura.

Quand on abandonne une solution de sulfate ferrique à l'évaporation, la solidification se fait en deux phases. Quand la liqueur a acquis une concentration suffisante, elle dépose du sulfate basique $6(Fe^2O^3.3SO^3)Fe^2O^3Aq.$ et elle se prend en quelques heures en une masse bourgeonnée humide qui est un mélange du sulfate basique et d'une liqueur acide ; puis la liqueur acide se combine avec le sulfate basique et l'on obtient un produit solide jaune qui a pour composition $Fe^2O^3.3SO^3.9H^2O$. Sous l'influence d'une petite quantité d'eau, qui a provoqué le dédoublement du sulfate jaune, les éléments du sulfate se sont recombinés à nouveau pendant l'évaporation de l'eau, et dans des conditions différentes, en donnant un sulfate blanc, homogène, qui est une variété isomère du sulfate ferrique hydraté. Il résulte de ces faits que le sulfate jaune et le sulfate blanc ont une constitution différente. Le sulfate jaune se comporte comme une combinaison assez peu stable de sulfate basique et de sulfate acide, et ceci correspond à son mode de formation, le sulfate blanc est beaucoup plus stable.

— Sur le dilactide droit. Note de MM. E. Jungfleisch et Godchot.

Quand on chauffe de l'acide lactique-*d* il ne se forme que du dilactide-*d*, son isomère le dilactide $(d + l)$ ne prend naissance que si on prolonge pendant longtemps l'action de la chaleur. Le dilactide-*d* est lévogyre alors que l'acide d'où l'on est parti est dextrogyre; de plus, ce pouvoir rotatoire paraît singulièrement élevé si on le compare à celui de l'acide lactide-*d*. En solution benzénique et à 18° le dilactide-*d* donne $\alpha_D = 298°$ pour une solution contenant 1,1665 gr. dans 100 centimètres cubes. Cette valeur diminue peu à peu avec la dilution de la liqueur. Au contact de l'eau le dilactide-*d* s'hydrate et donne l'acide lactyllactique-*d*. Quand on observe sur solution aqueuse du dilactide-*d* obtenue rapidement à froid, on trouve au début un pouvoir rotatoire beaucoup moindre que celui du dilactide-*d*, mais cependant considérable ; même à basse température, ce pouvoir rotatoire diminue progressivement. La solution aqueuse de dilactide-*d* saturée immédiatement par du carbonate de zinc donne du lactyllactate de zinc. Abandonnée à froid pendant longtemps la solution dépose peu à peu du lactate-*d* de zinc. Ces décompositions, soit à froid, soit à chaud, sont accompagnées d'un abaissement considérable du pouvoir rotatoire.

— Sur l'hydrogénation des cétoximes. Synthèses d'amines nouvelles. Note de M. A. Mailhe.

La réduction des cétoximes en présence de métaux divisés nickel et cuivre donne régulièrement et avec de bons rendements les amines primaires et secondaires.

— Sur la synthèse d'une nouvelle leucine. Note de MM. L. Bouveault et René Locquin.

L'alcool isobutylique secondaire est transformé en iodure. Ce dernier en réagissant sur l'acétylacétate d'éthyle iodé donne le butyl (secondaire) acétylacétate d'éthyle. Le sulfate de nitrosyle en solution sulfurique dédouble le butylacétate d'éthyle en acide acétique et en oximidobutyl (secondaire) acétate d'éthyle ou oxime du méthyléthylpyruvate d'éthyle. Cet éther oximidé réduit par l'amalgame de sodium en solution alcoolique donne la leucine cherchée qui est un liquide incolore d'odeur désagréable, bouillant à 90-92° sous 15 millimètres $D_0^4 = 0,957$.

— Sur la spartéine. Caractère symétrique de la molécule. Note de MM. Ch. Moureu et Amand Valeur.

En résumé, il résulte de cette note que dans la spartéine les deux atomes d'azote occupent dans la molécule des positions symétriques, car il est indifférent d'attaquer l'un ou l'autre des deux atomes d'azote par le même réactif, on forme dans les deux cas le même composé.

— Sur un sulfate chromique dont l'acide est partiellement dissimulé. Note de M. Albert Colson.

L'oxyde vert de chrome récemment préparé est dissous dans l'acide sulfurique très étendu. On filtre au bout de 36 heures après de fréquentes agitations. La dissolution constamment verte répond alors à la formule $Cr^4(SO^4)^5(OH)^2$. Dans ce sel trois molécules seulement d'acide sulfurique sont précipitables immédiatement par $BaCl^2$, tandis que les deux autres résistent de sorte que la liqueur ne s'éclaircit qu'avec une extrême lenteur, et renferme encore quoique limpide, les éléments du sulfate de baryum même au bout de 15 jours, ou après une ébullition de quelques minutes.

— Les figures de pression ou de percussion sur les métaux plastiques cristallisés. Note de MM. F. Osmond et G. Cartaud.

Les figures de pression sont caractéristiques avec une certaine approximation, de l'orientation cristallographique d'une coupe au même titre que la corrosion, et dépendent comme elles de la symétrie du cristal et de sa structure interne.

— Ethnogénie des Dravidiens. Prédravidiens du type nègre et Protodravidiens du type blanc. Note de M. Lapicque.

— Sur quelques points de la morphologie des Schizopodes. Note de M. H. Coutière.

— Les organes segmentaires au moment de la maturité sexuelle chez les Hénoniens et les Lycoudiens. Note de M. Louis Fage

— Le recul de la bouche chez les chétopodes. Note de M. C. Viguier.

— Numération des globules rouges du sang humain faite pour la première fois au sommet du Mont-Blanc le 20 août 1904. Note de M. Raoul Bayeux.

— Les poisons intestinaux (actions, variations, répartitions, nature, mode de répartition. Note de MM. Charrin et Le Play.

— L'activateur de la philocatalase dans les tissus animaux. Note de M. F. Battelli et M[lle] Stern.

— Sur la préparatiou et les propriétés d'extraits protoplasmiques des globules sanguins. Note de MM. A. Lumière, L. Lumière et J. Chevrotier.

— Activation du suc pancréatique pur sous l'influence combinée des colloïdes et des électrolytes. Note de M. Larguier des Bancels.

— Sur la maltase du suc pancréatique de secrétine. Note de MM. Bierry et Terroine.

— De la décomposition des albuminoïdes par les *Cladothrix* (actinomyces). Note de M. E. Macé.

— Sur les terrains tertiaires de l'Ouennougha et de la Medjana (Algérie). Note de MM. E. Ficheur et J. Savornin.

— Vérification des altitudes barométriques par la visée directe des ballons-soudes. Note de M. L. Teisserenc de Bort.

MM. Kilian et Paulin adressent une dépêche relative à une secousse sismique ressentie à Grenoble le 10 juillet.

— M. P. Hachet-Souplet adresse une note sur : « Un nouveau procédé expérimental et Psychologie zoologique ».

— M. Joan R. Finga adresse une note en langue roumaine « sur l'aérostation ».

Séance du 17 juillet. — Nouvelle méthode pour la détermination directe de la réfraction à toutes les hauteurs. Note de M. Lœwy.

— Appareil à éclipses artificielles du soleil. Note de M. Ch. André.

— Sur les propriétés infinitésimales de l'espace non-euclidien. Note de M. C. Guichard.

— Sur la répartitions des matières sucrées entre le plasma et les globules du sang. Note de MM. R. Lépine et Boulud.

— M. Giard fait hommage à l'Académie de trois brochures intitulées : 1° La Pœcilogonie ; 2° Les tendances actuelles de la morphologie et ses rapports avec les autres sciences ; 3° Sur la prétendue nocivité des huitres (Rapport présenté à M. le ministre de la marine.)

— Sur l'évaluation des erreurs dans l'intégration approchée des équations différentielles. Note de M. Emile Cotton.

— Contribution à l'étude des diélectriques liquides. Note de M. P. Gouré de Villemontée.

— Variations thermiques de l'aimantation de la pyrotine et de ses groupements cristallins. Note de MM. Pierre Weiss et J. Kunz.

— Recherches expérimentales sur l'effet des membranes dans les chaines liquides. Note de M. M. Chanoz.

Si on sépare une solution d'un sel de l'eau pure par une membrane soigneusement lavée telle que parchemin, gélatine, etc., une différence de potentiel, parfois importante apparait, dans le circuit. Elle dépend de diverses circonstances, telles que : 1° la nature de la membrane ; 2° la nature et la concentration de la solution ; 3° de la position relative de la membrane et des liquides H^2O et MR.

— Sur la fluorescence. Note de M. C. Camichel.

— Sur la vitesse de cristallisation des solutions sursaturées. Note de M. C. Leenhardt.

La diminution de la vitesse de cristallisation est proportionnelle à la racine carrée de la quantité de sel anhydre dissoute dans une même quantité de sel cristallisé.

— Sur la préparation des combinaisons binaires des métaux par l'aluminothermie. Note de MM. C. Matignon et R. Trannoy.

Les auteurs ont préparé par l'aluminothermie des phosphures, arséniures, siliciures et borures en utilisant les propriétés réductrices des métaux.

— Sur la réduction par le bore amorphe de l'oxyde de thorium et sur la préparation de deux borures de thorium. Note de M. Binet du Jassoneix.

On obtient un borure de thorium ThB^4 en fondant au four électrique du bore amorphe avec de l'oxyde de thorium.

— Sur quelques réactions de la résine de gaïac. Note de MM. P. Petit et Mayer.

La teinture de gaïac donne même dans l'hydrogène une teinte bleue très forte avec des doses de fer ou de manganèse de 0,02 mg. dans 100 centimètres cubes en considérant des sels ferriques ou manganiques; le nitrate ou le carbonate d'argent se comportent de même. Le chlorure ferrique est réduit; avec le nitrate d'argent, il y a aussi réduction et mise en liberté d'acide nitrique. Le chlorure ferreux ne donne dans l'hydrogène aucune coloration avec la résine de gaïac, mais la coloration apparaît par la moindre trace d'air. En présence d'albumine d'œuf la sensibilité de la résine de gaïac est fortement diminuée et dépend alors de l'acidité.

— Action des éthers chloracétiques sur les dérivés halogéno-magnésiens de l'orthotoluidine. Note de M. F. Bodroux.

Le monochloracétate d'éthyle réagit énergiquement sur l'iodure de magnésium orthotoluidine. Au point de vue du résultat obtenu il y a deux cas à considérer : 1° Si l'organo-magnésien est en dissolution dans l'éther, il se forme presque quantitativement de l'iodacétatoluide ortho.

$$CH^2 + CH^3 - C^6H^4 - AzH - CO - CH^2I$$

2° Si comme il arrive quelquefois, l'organo-magnésien se coagule spontanément, le rendement en iodacétoluide est faible, le principal produit de l'opération est alors l'iodocétate d'éthyle.

— Action de l'éthylamine et de l'isobutylamine sur le cœsium. Note de M. E. Rengade.

Les amines primaires de la série grasse réagissent sur le cœsium en donnant comme produit final un amidure substitué ; avec les premiers termes il se produit transitoirement un ammonium instable. Ces dérivés sont assez peu stables et se décomposent très facilement au contact de l'air ou à une température de 110°. Avec l'eau ils donnent de l'hydrate de cœsium et régénèrent l'amine. En outre, on peut facilement passer de l'un de ces amidures aux autres par l'action directe des amines correspondantes ou de l'ammoniac.

— Essais de réduction dans la série des composés du dinitrodiphénylméthane. Note de M. H. Duval.

L'auteur décrit l'acide dinitrodiphénylméthane dicarbonique, son éther diéthylique son dérivé diamine. Pour obtenir cet acide on transforme le diparamino-diphénylméthane en nitrite que l'on saponifie par l'acide sulfurique. L'acide diphénylméthane dicarbonique ainsi obtenu est fusible à 323°. Nitré au moyen d'un mélange nitrosulfurique, il donne un dérivé dinitré qui fond à 278°. L'éther diéthylique de cet acide dinitré fond à 117°, réduit par le zinc en poudre le chlorhydrate d'ammoniaque et l'alcool cet éther fournit un dérivé diamine fusible à 148°. Cette méthode de réduction permet d'obtenir un azooxydiparaminodiphénylméthane qui cristallise en aiguilles jaunes qui fondent à 272°, et aussi un azoïque fusible à 233°.

— Condensation du chloral avec les hydrocarbures aromatiques sous l'influence du chlorure d'aluminium. Note de M. Adolphe Dinesmann.

En ajoutant peu à peu du chlorure d'aluminium dans une solution benzénique de chloral on obtient un produit de condensation : le trichlorométhylphénylcarbinol. Cette réaction a lieu sans dégagement d'hydracide, et elle permet de préparer des alcools secondaires résultant de l'union intégrale et à molécules égales des carbures avec le chloral et répondant à la formule générale.

$$R - CHOH - CCl^3$$

— Sur la 3,3-diméthylbutyrolactone. Note de M. G. Blanc.

Il résulte de cette note que la butyrolactone obtenue par M. Blaise en réduisant l'anhydride αα-diméthylsuccinique par l'amalgame de sodium en liqueur acide est un mélange des 2,2 et 3,3 diméthylbutyrolactones.

— Action du tétrabromure d'acétylène et du chlorure d'aluminium sur le toluène. Note de M. J. Lavaux.

Pour obtenir des rendements plus élevés et à peu près constants, il est indispensable dans l'action du tétrabromure d'acétylène sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium de pulvériser ce dernier et d'agiter souvent pendant la durée de l'expérience. Il se forme deux diméthylanthracènes isomères ; l'un fusible à 240° et l'autre à 244°,5.

— Sur la gentiopicrine. Note de M. G. Tanret.

La gentiopicrine obtenue pour la première fois, en 1862, par Kromayer a été préparée par MM. Bourquelot et Hérissey par une méthode longue et délicate. Pour l'obtenir d'une façon pratique, on traite de l'extrait de gentiane fraîche, amené à 17 °/₀ d'eau par un épuisement méthodique à chaud au moyen de 25 à 30 fois son poids d'éther acétique saturé d'eau. On filtre et concentre par distillation tant que par refroidissement et il se forme un dépôt sirupeux. La gentiopicrine ainsi obtenue et purifiée convenablement fond quand elle est anhydre à 191°, et quand elle est hydratée à 122°. L'émulsine hydrolyse la gentiopicrine en donnant du glucose et de la gentiogénine. D'après ses réactions la gentiopicrine est une lactone qui donne peu à peu des gentiopicrinates par l'action des alcalis ; avec l'anhydride acétique elle donne un dérivé pentacétique cristallisé $C^{16}H^{15}O^4(C^2H^3O^2)^5$.

— Sur les cafés sans caféine. Note de M. Gabriel Bertrand.

Tous les cafés sans caféine connus maintenant et même le caffea mauritania proviennent de Madagascar ou d'îles extrêmement voisines.

— Sur le développement des plantes vertes à la lumière en l'absence complète de gaz carbonique dans un sol artificiel contenant des amides. Note de M. Jules Lefèvre.

— Sur deux cas de greffe. Note de M. Lucien Daniel.

— Propriétés antiseptiques des fumées : essai de désinfection avec les vapeurs dégagées du sucre par la chaleur. Note de M. A. Trillat.

— Identification du cadavre de l'amiral américain Paul Jones, 113 ans après sa mort. Note de MM. Capitan et Papillaut.

— Sur les affinités multiples des Hoplophoridœ. Note de M. H. Coutière.

— Sur le systématique des Chétognathes. Note de M. Paul Abric.

— Etude des côtes par l'orthodiascopie. Note de M. H. Guilleminot.

— Sur une nouvelle exploration du gouffre du Trou-de-Souci (Côte-d'Or). Note de M. E. A. Martel.

— Les minéraux des eaux de source de Paris. Note de M. L. Cayeux.

— Sur la chute de grêle du 16 juillet 1905 à Maisons Laffitte. Note de M. A. Berget.

Parmi les grêlons tombés le 16 juillet, à deux heures à Maisons-Laffite, il y en avait qui pesaient 30,49 et même 70 grammes.

— M. G. de Faget de Casteljau adresse une note : « Sur l'application des lois mathématiques à la graphologie. »

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIX[e] — II[e] PARTIE

Livraison 766 OCTOBRE Année 1905

SUR LE PROCÉDÉ DE FERMENTATION A LA COLOPHANE

Par le D[r] J. Effront

La levure de bière offre très peu de résistance aux ferments étrangers et c'est pour cette raison qu'en distillerie et en brasserie on travaille toujours avec des quantités massives de levure ; cette précaution, toutefois, n'est pas efficace et n'empêche point l'infection : en effet, les cellules de levure, qui se trouvent au début de la fermentation en grande majorité dans le moût, sont incapables de combattre avec succès les ferments étrangers qui forment au début la minorité.

Le peu de résistance de la levure et par suite la victoire de la minorité sur la majorité ne peut pas être attribuée aux conditions chimiques du milieu, plus favorables aux ferments étrangers qu'aux levures.

Les levures de bière trouvent dans les moûts de grains, betteraves et mélasse un milieu excessivement favorable à leur développement, et l'apparition des ferments lactiques, acétiques et butyriques peut seule s'expliquer par des causes physiques, notamment par les différences de poids spécifique des différents microorganismes. De fait, pour que la lutte des levures contre les ferments soit efficace, il faut que les cellules qui se trouvent en concurrence soient très rapprochées l'une de l'autre ; c'est seulement dans ces conditions en effet que les produits sécrétés par les levures peuvent atteindre avec succès les ferments étrangers.

Ce contact indispensable pour la lutte efficace des levures contre les ferments ne se réalise pas dans les fermentations à moûts clairs, tels que les moûts de brasserie, ceux de mélasse ou de betteraves. Les ferments étrangers, grâce à leur poids spécifique inférieur, se séparent constamment des levures plus lourdes. Envisagée dans son ensemble, une fermentation industrielle peut être considérée comme une série de cultures qui se produisent indépendamment les unes des autres dans les différentes couches du même liquide. Cette manière de voir trouve une confirmation dans l'expérience suivante :

Dans un tube de deux mètres de hauteur, rempli aux 3/4 de moût de mélasse, on introduit un mélange intime de levure et de bacilles lactiques. Dans ce mélange, le rapport entre les cellules de levure et les batonnets est de 100 à 5. Après avoir agité énergiquement le contenu du tube, on abandonne la fermentation à 25° C.

Dans la suite, pour observer la répartition des ferments sur la longueur du tube, on prélève des échantillons du moût à différentes hauteurs et on compte au microscope le nombre des différents organismes.

Dans l'échantillon pris du fond du tube, nous constatons dans ces conditions une culture presque pure de levure : sur 100 cellules on trouve à peine 1-3 bâtonnets. Dans les couches supérieures au contraire, les bâtonnets prédominent : sur 100 cellules de levure on trouve 400-450 bactéries.

Les prises d'échantillons intermédiaires nous montrent que la proportion des ferments lactiques diminue graduellement du haut vers le bas. La différence constatée dans le rapport des levures aux bacilles lactiques dans les différentes couches du même liquide, nous permet de conclure que le phénomène observé se rapporte aussi à chaque goutte isolée du liquide, et que les tendances de séparation des deux espèces de microorganismes prédominent dans toutes les phases de la fermentation, permettant ainsi aux ferments, qui se trouvent en minorité, de lutter avec chance de succès contre les cellules de levure formant la grande majorité.

Par conséquent, la lutte des levures contre les ferments pourra être grandement facilitée si on parvient à provoquer le *rapprochement* des microorganismes divers pendant la fermentation. C'est dans cette voie qu'ont été dirigés tous nos efforts.

On a cherché surtout à augmenter le poids spécifique des ferments et à cet effet on a expérimenté des substances colorantes qui se fixent aisément comme on le sait sur les bactéries. En présence des résultats négatifs, on a recouru à l'emploi de solutions alcalines de colophane.

La solution résineuse introduite dans du moût sucré, forme un précipité excessivement fin. Ce précipité se répartit d'abord également dans toutes les parties du liquide ; ensuite, par un phénomène d'hydratation, il devient granuleux et se sépare en flocons.

Ces propriétés, dues à l'acide abiétique, sont très précieuses au point de vue de l'effet que nous cherchions à obtenir plus haut, notamment le rapprochement des levures et des ferments. Si on répète l'expérience citée précédemment avec un mélange de levure et de ferments en introduisant cette fois de 0,3 gr. à 0,5 gr. par litre, de colophane, on assiste à une tout autre marche de fermentation que plus haut : la levure en présence de colophane se reproduit avec une grande rapidité, les ferments lactiques au contraire ne se reproduisent pas. L'analyse microscopique nous démontre aussi que les bâtonnets introduits avec les levures se trouvent enrobés de cellules de saccharomyces.

L'effet obtenu par la résine ne peut point être attribué à une action antiseptique, comme nous l'avons démontré antérieurement (1).

L'acide abiétique ainsi que la colophane dépourvue de principes volatils agissent sur les ferments d'une façon particulière. Ces substances, sans être antiseptiques proprement dits, peuvent agir de manière à produire une *sélection* entre les microorganismes, en favorisant le développement de l'espèce qui prédomine au début dans le liquide nourricier par le plus grand nombre de ses individus.

L'effet obtenu par la colophane est dû à ses propriétés physiques. Le mécanisme de l'action peut s'expliquer par voies différentes :

La colophane en se précipitant à un état de division excessivement fin, se dépose inégalement sur les levures et les ferments lactiques : ces derniers présentant grâce à leur forme de bâtonnets une surface relativement plus grande, se trouvent plus chargés par le précipité que les premières, circonstance qui augmente leur densité et la rapproche de celle des cellules de levure.

Dans la répartition inégale du précipité, la structure différente d'enveloppe des ferments doit aussi jouer un rôle. Sur les surfaces poreuses il se déposera plus de colophane que sur les surfaces lisses.

Ces deux facteurs peuvent entrer en jeu dans la première phase de l'action de la colophane, c'est-à-dire avant qu'elle se soit hydratée ; dans la seconde phase, le précipité s'agglutine et en traversant le liquide de haut en bas il ramasse les bâtonnets encore isolés et les précipite avec les levures.

En somme, nous assistons ici à une espèce de collage particulier ayant pour but non pas, comme dans le collage ordinaire, d'éliminer les particules solides qui se trouvent dans le liquide, mais de produire une sélection, en favorisant la majorité au détriment de la minorité.

Les expériences faites au laboratoire ont été ensuite suivies d'essais pratiques dans l'industrie. Au point de vue de l'application industrielle, le procédé est excessivement simple : dans le moût à fermenter, on introduit les levures, ensuite une solution alcaline de colophane à raison de 20-30 grammes par hectolitre de moût. L'avantage de cette sorte de travail est surtout frappant dans les distilleries de mélasse.

Dans le travail ordinaire de mélasse, en vue de combattre les fermentations secondaires, on a recours aux moyens suivants :

1° Stérilisation des moûts par la chaleur.

2° Addition de 1,75-2 grammes d'acide sulfurique par litre de moût ;

3° Emploi de grandes quantités de levain ou de levures.

Ces moyens, sans aboutir toujours à des résultats certains, sont très dispendieux. La stérilisation demande beaucoup de vapeur ; l'emploi de l'acide sulfurique présente aussi de grands désavantages : outre les frais qu'il occasionne, il déprécie les salins vu que le sulfate de potassium a une valeur beaucoup moindre que le carbonate, de plus il incruste les triple-effets et détériore le matériel de distillerie.

En travaillant avec la colophane, on simplifie beaucoup le travail : plus de stérilisation ; on se contente d'une simple dilution à l'eau froide. Au lieu d'ajouter de l'acide sulfurique en excès on ne fait que neutraliser la mélasse ; d'autre part on réduit de 50 % la quantité de levure employée. Bref, on fait une économie de combustible, d'acide, de levure, et on obtient une grande plus-value des salins vu que la richesse de ceux-ci en carbonate de potassium est de 8-10 % plus grande. Le rendement en alcool est plus régulier et le produit obtenu, grâce à l'absence de l'acide sulfurique, est beaucoup plus pur.

Le procédé aux résines ne date que de deux ans et il s'est répandu grâce à sa simplicité avec une rapidité vraiment étonnante.

En France 90 % de l'alcool de mélasse, ont été produits cette année avec ce procédé.

---

(1) J. Effront. — *Action de l'acide abiétique sur les ferments.* C. R. 1903.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1903 ET 1904.

Par **M. Wahl.**

(*Suite et fin*) (1).

Indigo. — Le mécanisme de la synthèse de l'indigo à l'aide de l'o-nitroacétophénone vient d'être éclairée d'un jour nouveau par un intéressant travail de MM. Bamberger et Elger (2). La réduction de l'orthonitroacétophénone a fourni à Camps un produit liquide, dont l'odeur rappelle celle des cuves d'indigo, et auquel il avait attribué la formule $C^{16}H^{16}Az^2O^2$. MM. Bamberger et Elger ont repris l'étude de ce produit, et ont montré que sa véritable composition est en réalité exprimée par la formule C^8H^7AzO ; quant à sa constitution, c'est celle du méthylanthranile. Sa formation est tout à fait comparable à celle de l'anthranile par réduction de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque, et elle s'explique par la suite des réactions

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzO^2\\CO - CH^3\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH.\ OH\\CO - CH^3\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Az\\ |\\ C - CH^3\end{matrix}\right\rangle O$$

Quand on chauffe le méthylanthranile, il subit une transposition moléculaire qui fournit l'indoxyle lequel par oxydation donne finalement de l'indigo

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Az\\ |\\ C\\ |\\ CH^3\end{matrix}\right\rangle O \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH\\ C\\ \|\\ O\end{matrix}\right\rangle CH^2$$

Nous avons déjà signalé dans la dernière Revue que l'indigo, même synthétique, n'est jamais pur ; il est toujours accompagné de produits divers qui sont, paraît-il, nuisibles dans la teinture. Aussi a-t-on proposé différents procédés pour purifier l'indigo.

Les Farbwerke de Hœchst purifient l'indigo en le traitant à plusieurs reprises par la pyridine ou les bases pyridiques à l'ébullition (3).

On peut aussi purifier l'indigo en le chauffant avec du phénol ou des éthers phénoliques ou naphtoliques. L'indigo finement moulu est chauffé avec 3 fois son poids d'acide phénique brut à 120-140°, et le produit est lavé à la soude puis à l'eau. L'indigo, ainsi purifié, renferme 100 % d'indigotine (4). Un autre moyen pour obtenir de l'indigo pur, c'est d'empêcher, dans sa préparation même, la formation d'impuretés. Quand on oxyde par un courant d'air la fonte d'indigo préparée par exemple à l'aide d'amidure de sodium, il se fait jusqu'à 20 % de produits secondaires (matières colorantes rouges) Si l'on ajoute à la liqueur des nitrates alcalins, la quantité d'impuretés est beaucoup plus faible et n'atteint plus que 2 à 3 % (5).

On a essayé de faciliter au teinturier la préparation des cuves d'indigo, en vendant la matière colorante sous une forme telle que son utilisation soit plus commode. Pour les cuves à fermentation, on est obligé d'ajouter à la masse une substance devant servir d'aliment à la levure. Sous forme de pâte, ces substances se décomposent très rapidement si l'on n'a pas soin d'y ajouter un antiseptique ; mais l'antiseptique a une action fâcheuse, il paralyse la fermentation. Le moyen de conserver ces pâtes, sans addition d'antiseptique, c'est de les mélanger à des alcalis, comme par exemple à de la chaux (6).

Une autre difficulté que l'on rencontre dans la préparation des cuves d'indigo, c'est qu'il arrive souvent que les morceaux d'indigo, s'ils ne sont pas suffisamment bien pulvérisés, ne sont pas complètement solubles dans la cuve. On arrive à rendre l'indigo totalement soluble en le mélangeant, sous forme de pâte, avec des substances poreuses, comme la terre d'infusoire ou l'amidon (7). Enfin, la réduction de l'indigo peut aussi se faire électrolytiquement, en présence de sulfite alcalin ; il est probable que le courant électrique agit ici pour réduire le sulfite, comme le ferait le zinc, en donnant de l'hydrosulfite qui, à son tour, réduit l'indigo.

(1) V. *Moniteur Scientifique*, juillet **1905**, p. 498. — (2) *Berichte*, XXXVI, 1611.
(3) D. R. P. 134139, 26 septembre **1901**. — (4) Badische, Br. français 338530 et 338511.
(5) Farbwerke D. R. P. 149638, 16 mai **1903**. — (6) Badische, Br. anglais 3108, 8 fév. **1904**.
(7) Badische D. R. P. 147162, 7 janvier **1902**, et 149460.

Depuis qu'il a été reconnu que dans la synthèse de Heumann le rendement en indigo est considérablement augmenté si, au lieu de chauffer le phénylglycocolle avec les alcalis, on part de son dérivé orthocarboxylé : l'acide phénylglycineorthocarbonique, on s'est efforcé de rendre la préparation de ce produit plus pratique. On se rappelle que ce but a déjà été atteint lorsque la Badische Anilin und Soda Fabrik a réussi à préparer l'acide anthranilique au moyen de la phtalimide.

L'acide anthranilique est ensuite traité par l'acide monochloracétique et fournit l'acide phénylglycocolle orthocarbonique.

On a cherché à effectuer cette synthèse d'une manière inverse, en faisant réagir l'acide o-chlorobenzoïque sur le glycocolle.

$$C_6H_4(Cl)(COOH) + AzH^2 - CH^2 - COOH = C_6H_4(AzH - CH^2 - COOH)(COOH) + HCl$$

La mobilité de l'atome de chlore est évidemment due au voisinage du groupement carboxyle. Dans le brevet principal [1] on affectue la réaction en chauffant le sel sodique avec le glycocolle à 200-250°, mais les auteurs ont trouvé depuis que la réaction donne des rendements presque théoriques quand on opère en milieu aqueux en présence de carbonates alcalins. Ainsi quand on chauffe de l'o-chlorobenzoate de potassium, du glycocolle et du carbonate de potasse à l'ébullition pendant 4 à 6 heures, qu'on dissout les cristaux formés en ajoutant de l'eau, et qu'on verse dans un acide dilué, il se précipite de l'acide phénylgycineorthocarbonique. La réaction est terminée au bout de 1 heure à 1 heure et demie si l'on ajoute au mélange une trace d'un sel de cuivre [2]. Au sujet de ce procédé, M. Schwalbe, dans la *Zeitschrift für Farben. u. Textilchemie* (**1903**, p. 355) a fait un certain nombre de remarques importantes. Ce procédé dépend naturellement de la facilité avec laquelle on peut se procurer le glycocolle et l'acide orthochlorobenzoïque. Le glycocolle s'obtient au moyen de l'acide monochloracétique, mais il est difficile de l'extraire des produits de la réaction ; les Farbwerke de Hœchst ont fait breveter un procédé qui consiste à l'extraire à la glycérine qui ne dissout pas les sels, et à distiller la glycérine soit dans le vide, soit à la vapeur d'eau surchauffée [3]. Quant à l'acide orthochlorobenzoïque, il sera obtenu par oxydation de l'orthochlorotoluène. Ce dernier se produit, comme l'ont montré Kalle et C°, dans la chloruration partielle de l'orthonitrotoluène ; il se forme à côté d'orthonitrochlorure de benzyle de l'orthochlorotoluène résultant du remplacement de AzO^2 par Cl. Comme l'orthonitrochlorure de benzyle est également destiné à produire de l'indigo, les deux réactions se complètent. Une autre source de toluène orthochloré c'est la fabrication de la saccharine qui laisse comme résidu le parasulfochlorure de toluène ; il suffit de traiter par le chlore et d'hydrolyser le produit formé pour obtenir l'orthochlorotoluène [4].

$$CH^3 - C_6H_4 - SO^2Cl$$

La transformation de l'acide phénylglycine orthocarbonique en indigo, par la fusion avec les alcalis, a été étudiée avec beaucoup de soins, car les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction ont une grande influence sur le rendement final en indigo. Les rendements se trouvent considérablement élevés lorsqu'on remplace les alcalis caustiques par les métaux alcalins ou leurs amidures. Cependant, le procédé au sodium métallique a l'inconvénient d'exiger un grand excès de sodium ; si l'on n'ajoute que peu de métal à la fonte alcaline, le rendement n'est pas sensiblement meilleur, au contraire, avec un excès de sodium, le rendement augmente, mais il se forme des réactions secondaires qui font que l'indigo final ne renferme pas plus de 70 % d'indigotine. On obtiendrait, d'après les fabriques bâloises, un meilleur résultat en opérant la fusion de l'acide phénylglycine orthocarbonique avec un alcali en présence d'un alcoolate alcalin sec [5]. On peut aussi faire passer dans le mélange fondu un courant d'alcool en vapeur, ou encore comme l'indique un brevet de la Badische, opérer la fusion dans le vide [6].

Enfin, on a aussi remplacé les alcalis caustiques par les terres alcalines, comme la baryte qu'on fait réagir sur les composés renfermant une ou deux fois le groupe $R\,AzHCH^2CO$ [7].

L'intéressante et si élégante synthèse de Sandmeyer qui a été décrite ici (Voir *Moniteur Scientifique*, **1902**, p. 750) ne semble pas avoir été appliquée industriellement jusqu'ici. Elle vient d'être étendue à la préparation de naphtaline indigo, en remplaçant l'aniline par des naphtylamine α ou β. Le processus théorique est le même : on traite par exemple la β-thiocarbonaphta-

(1) Farbwerke D. R. P. 125456, 11 décembre **1900**.
(2) D. R. P. 142506, 9 juillet **1902**, et 143507, 4 septembre **1902**. — (3) D. R. P. 141976.
(4) Soc. pour l'industrie chimique de Bâle, D. R. P. 133000.
(5) Fabriques bâloises, Br. angl. 5303, 3 mars **1904**. — (6) Brevet français 338458, 26 mars **1903**.
(7) D. R. P. 142700, 26 janv. **1902** (*Deutsche Gold u. Silberscheideanstalt*).

lide par le carbonate de plomb et le cyanure de potassium, ce qui a pour but d'enlever H^2S, et de fixer CAzH sur la molécule.

$$\begin{matrix} C^{10}H^7 - AzH \\ C^{10}H^7 - AzH \end{matrix} \Big\rangle CS - H^2S + CAzH = \begin{matrix} C \begin{matrix} \nearrow Az - C^{10}H^7 \\ \searrow AzH - C^{10}H^7 \end{matrix} \\ | \\ CAz \end{matrix}$$

Il se forme la β-cyanhydrodinaphtylimide qui, traitée par le sulfure d'ammonium, donne la thioamide correspondante. Pour transformer celle-ci en naphlalide de l'isatine, il suffit de la dissoudre dans l'acide sulfurique concentré à froid ; il y a dégagement immédiat d'acide sulfureux.

$$\begin{matrix} C^{10}H^7 - AzH \\ | \\ C = Az - C^{10}H^7 \\ | \\ CS - AzH^2 \end{matrix} + H^2SO^4 =$$

$$C^{10}H^6 \begin{matrix} \nearrow Az \searrow \\ \\ \searrow CO \nearrow \end{matrix} C - AzH - C^{10}H^7 + AzH^3 + SO^2 + H^2O$$

La transformation en dérivés isatiques est ici beaucoup plus facile que dans le cas des thioamides benzéniques (¹).

Les indigos halogénés qui sont plus violets que l'indigo ordinaire, et qui se laissent plus facilement réduire, s'obtiennent soit en faisant agir directement les halogènes sur l'indigo ou en partant de dérivés indoxyliques halogénés. L'indoxyle traité par les halogènes en solution acide ou neutre est transformé en dérivés halogénés d'où il est facile d'obtenir de l'indigo halogéné (²).

Les Farbwerke de Hœchst préparent plus particulièrement le bromindigo en faisant agir le *brome sur l'indigo, soit en présence d'acides bromhydrique ou chlorhydrique, soit en présence* de 20 °/₀ d'eau (³) soit en présence de pyridine qui absorbe l'acide qui se forme (⁴). On peut aussi traiter l'indigo par de l'amidon saturé de brome qui a aussi pour but de retenir l'hydracide qui se dégage (⁵). Au lieu de faire agir directement le brome sur l'indigo, on peut aussi réduire au préalable l'indigo en leuco puis faire réagir, sur celui-ci le brome en quantité théorique (⁶) ou l'amidon bromé (⁷), enfin, un autre procédé consiste à électrolyser le leuco indigo ou l'indigo en suspension dans l'acide bromhydrique.

L'Indigo disulfoné, qu'on obtient par sulfonation directe de l'indigotine et qui constitue le carmin d'indigo, peut aussi être préparé par fusion alcaline de l'acide anthranilique sulfoné. Celui-ci s'obtient à l'aide de l'acide orthonitrotoluène parasulfonique qui, lui-même, provient de la nitration de l'acide toluène parasulfonique résidu de la saccharine (⁸). En réalité, dans la fusion alcaline, il y a hydrolyse partielle du groupe sulfonique, et on obtient un mélange d'indigo et d'indigo sulfoné.

Colorants sulfurés. — Les premiers colorants sulfurés, si l'on en excepte le cachou de Laval, étaient des colorants de nuance noire plus au moins pure (noir Vidal, noir immédiat). Parmi le nombre considérable de produits sulfurés qui ont été préparés, on a trouvé des bruns, des bleus et des verts, mais la solidité remarquable que présentent tous ces composés au lavage a engagé les chercheurs à préparer des représentants de toutes les nuances. C'est ainsi qu'on a préparé depuis, des orangés et même des jaunes sulfurés qui supplanteront vraisemblablement les colorants directs à condition que leur prix de revient le permette.

La méthode de préparation des colorants sulfurés qui semble le plus pratique est jusqu'ici le traitement de composés aromatiques les plus variés par le soufre et les sulfures. Dans certains cas, on a remplacé la fusion par une ébullition au sein d'un véhicule inerte. Enfin la constitution des colorants sulfurés est à l'étude de différents côtés, mais les travaux sont rendus compliqués

(1) C. et H. Dreyfus, Br. français 326168 du 8 nov. 1902 ; add. du 19 déc. 1902.
(2) Badische D. R. P. 131401. — (3) Farbwerke D. R. P. 149989, 20 mai 1902.
(4) Farbwerke D. R. P. 149941, 29 mai 1902. — Farbwerke D. R. P. 149899, 10 avril 1903.
(5) Farbwerke D. R. P. 149940, 4 mai 1902. — (6) Farbwerke D. R. P. 144249.
(7) Farbwerke D. R. P. 145910. — (8) Kalle D. R. P., 143141.

par le manque de dérivés cristallisés d'une part, et par la difficulté d'avoir des composés bien définis et purs de l'autre.

La première tentative de formuler la constitution d'un colorant sulfuré a été faite par Vidal, dans ses brevets relatifs au noir Vidal. D'après lui, le noir au p-amidophénol renfermerait le noyau thiazinique plusieurs fois, et serait représenté par

Bien que cette formule ne se trouve établie que par un simple raisonnement et qu'elle n'a pour l'appuyer aucune espèce de donnée analytique, elle est rendue très vraisemblable depuis la découverte de colorants très voisins obtenus par un procédé rappelant exactement celui de la préparation des thiazines. Ce procédé dû à la Clayton Aniline C° de Manchester consiste à oxyder par le bichromate un mélange d'un acide polythiosulfonique d'une diamine ou d'un amidophénol, en présence d'une amine, d'une diamine ou d'un amidophénol, puis à faire bouillir avec un acide pour décomposer l'indamine ou l'indophénol formé.

Un certain nombre de ces acides polythiosulfoniques ont été décrits par MM. Green et Perkin (1) ; ce sont des corps bien cristallisés, et par conséquent accessibles à l'analyse. Les produits colorés qui en dérivent sont, au contraire, des poudres amorphes dont l'étude systématique n'a pas encore été faite au point de vue scientifique.

Un des rares produits cristallisés, signalés parmi les colorants sulfurés, c'est le dérivé bisulfitique du bleu pur immédiat de Cassella.

Ce bleu pur est obtenu en chauffant les p-dialkylamido-p-oxydiphénylamines avec du soufre et des polysulfures, et traitant par le bisulfite de sodium (2) ; malheureusement l'instabilité de ce produit d'addition ne permet pas d'en faire une étude complète. D'après Pollak (3), cette combinaison cristallisée répondrait à la formule $C^{14}H^{12}Az^2S^3O^4 + NaHSO^3 + H^2O$.

La présence du noyau thiazinique dans les colorants sulfurés est encore une conséquence de ce fait que le violet de méthylène dont la constitution établie par Bernthsen est :

est transformé en un produit soluble en violet dans les sulfures alcalins quand on le traite par le chlorure de soufre (4). Ce composé, chauffé à son tour avec des sulfures alcalins, fournit un colorant bleu pur, semblable au bleu pur immédiat. On doit donc admettre dans le colorant final la présence du groupement thiazinique. Une autre preuve de la présence de ce noyau est donnée par R. Gnehm et T. Kaufler (5), qui ont chauffé du bleu pur immédiat en tube scellé avec du bromate de potassium et de l'acide bromhydrique ; il se forme dans ces conditions un corps cristallisé soluble dans le nitrobenzène, fondant à 140°, et répondant à la formule $C^{14}H^8OAz^2SBr^4$. Un dosage des groupes méthyles à l'azote a montré qu'ils existaient au nombre de deux.

La formule qui convient le mieux aux propriétés de ce composé est celle d'une tétrabromodiméthylamidothiazone ou violet de méthylène tétrabromé.

Elle est d'ailleurs entièrement confirmée par la synthèse qu'en ont faite les auteurs, à partir du violet de méthylène (6).

Mais si une partie du soufre se rencontre dans ces couleurs à l'état de soufre thiazinique, il y a certaines raisons de croire qu'une autre partie s'y trouve soit sous forme de mercaptan ou de disulfure. En effet, Meyenberg et Lévy, dans un brevet de la Clayton Cie, ont obtenu un colorant bleu se rapprochant beaucoup

(1) *Journ. of chem. soc.*, LXXXIII, 1201 [**1903**].
(2) D. R. P. 135955. V. *Moniteur Scient.*, **1903**, brevets p. 136.
(3) *Zeitschr. f. Farben. und Textilchemie* [**1904**], 233.
(4) Badische Anilin und Soda Fabrik, D. R. P. 141357 et 141358. — (5) *D. chem. g.*, t. XXXVII, 2617.
(6) *D. chem. G.*, t. XXXVII, 3032.

du bleu pur immédiat, en oxydant en milieu alcalin un mélange d'acide diméthylparaphénylène diamine thiosulfonique et du disulfure de phénol. La constitution vraisemblable de ce produit est celle que nous avons déjà indiquée dans la revue précédente.

Ceci montre que dans les colorants sulfurés le soufre doit exister sous deux états ; à l'état de disulfure et de soufre thiazinique. On sait de plus que le soufre de la première fonction, entre de préférence dans les molécules des phénols ou des amines en situation ortho ; ainsi le phénate de soude donne avec le soufre la thiopyrocatéchine, on peut donc admettre par analogie que dans les couleurs sulfurées, en général le soufre mercaptanique se trouvera en ortho par rapport aux groupes aminés ou phénoliques. C'est pour cette raison que le noir immédiat résultant comme l'on sait de la fusion sulfurée de l'oxydinitrodiphénylamine a été représenté par le schéma :

Une des propriétés caractéristiques des colorants sulfurés c'est leur solubilité dans les sulfures alcalins ; on attribue ce fait à la présence précisément des groupes mercaptans ou disulfures. Ces derniers dans ces conditions se trouveraient réduits à l'état de mercaptan qui, par réoxydation sur la fibre, donneraient les disulfures insolubles.

De sorte que l'on peut définir ainsi un colorant sulfuré : c'est d'abord une molécule renfermant un ou plusieurs groupes chromophores et en plus des groupements disulfures. Ces derniers sont transformés par les sulfures alcalins en groupes SH, qui les rendent solubles et qui, par réoxydation à l'air, régénèrent le disulfure primitif insoluble, ce qui explique la remarquable solidité au lavage de ces colorants (Friedländer et Mauthner) [1].

Afin de vérifier si la présence des groupes S-S (disulfures) communique aux molécules colorées les propriétés caractéristiques des colorants sulfurés, MM. Friedländer et Mauthner ont préparé un certain nombre de colorants appartenant à différentes classes et dans lesquels ils ont introduit des groupements sulfurés.

C'est ainsi qu'ils ont préparé des azoïques par combinaison de diverses diazoïques avec l'ortho oxydiphényldisulfure.

Celui-ci s'obtient facilement en partant du mercaptan correspondant, lequel est préparé au moyen de l'orthoamidophénol. Le colorant résultant de la combinaison de l'acide diazonaphtionique avec ce disulfure possède la constitution

(1) *Zeitschr. f. Farben u. Textil industrie*, **1904**, p. 333.

Il présente la propriété caractéristique des colorants sulfurés, c'est-à-dire être soluble dans les sulfures alcalins. La solution violette devient orangé jaune par oxydation, et ce qui est remarquable, c'est que le sulfure de sodium ne détruit pas le groupement azoïque, même lorsqu'on fait bouillir avec un grand excès de sulfure alcalin. Des colorants de cette nature pourraient donc recevoir une application pratique.

Des colorants renfermant comme chromophore le noyau quinone-imide ont déjà été préparés par la Clayton Cie, en oxydant un mélange d'une acide thiosulfonique et d'un disulfure. On peut les obtenir par un autre procédé qui consiste à condenser les thiazines avec des disulfures d'amines. La gallocyanine condensée avec l'o-diamidodiphényldisulfure donne un produit de la constitution

O O

$(CH^3)^2Az$ — O O — $Az(CH^3)^2$

Az AzH AzH Az

— S — S —

qui se dissout dans les alcalis en violet et dans les sulfures alcalins en donnant une cuve incolore.

Enfin, il a été possible de préparer aussi des dérivés sulfurés de l'anthraquinone. La méthode employée est celle qui consiste à condenser les dérivés de l'anthraquinone avec les amines aromatiques sulfurées. L'hydrure de quinizarine condensé avec l'orthodiamidodiphényldisulfure donne un composé cristallisé en aiguilles fondant au-dessus de 280° et répondant à la formule ($C^{26}H^{16}Az^2O^2S^2$).

Sa constitution vraisemblable est :

CO AzH — — AzH CO

S — S

S — S

CO AzH — — AzH CO

Ce produit, vu sa grosseur moléculaire, est très peu soluble dans les dissolvants usuels, l'hydrosulfite le dissout avec une coloration jaune d'or d'où le coton est teint en bleu-gris.

On voit par ces exemples combien peut être féconde l'idée directrice de ce travail. Il montre déjà que l'introduction des groupements disulfurés dans les colorants très différents tend à leur communiquer les propriétés caractéristiques des colorants sulfurés.

Il devient de plus en plus difficile d'établir une classification parmi les nombreux colorants sulfurés décrits dans les brevets. Ce qui semble ressortir de la vue d'ensemble de tous ces produits, c'est que les colorants bleus, noirs, violets verts, sont obtenus à l'aide de dérivés de la diphénylamine, les jaunes et les orangés qui sont de date plus récente résultent de l'action du soufre et des sulfures sur des molécules plus simples. Cependant cette règle n'a rien d'absolu, puisque les mêmes matières premières peuvent donner, suivant les conditions, des colorants de nuance différente.

Les colorants dérivés des diphénylamines substituées et se rattachant par conséquent au type du noir immédiat résultent de la fusion avec le soufre et les sulfures des produits obtenus soit en condensant le dinitrochlorobenzène avec les amines ou les amidophénols, soit en réduisant les indophénols. On a modifié la première méthode en remplaçant le dinitrochlorobenzène par le chlorodinitrophénol

AzO^2

OH — — AzO^2

Cl

qui, condensé avec le p-amidophénol, fournit une base renfermant un OH de plus que celle du noir immédiat. Le colorant est un noir intense [1].

(1) D. R. P. 135635. Badische Anilin und Soda Fabrik.

Si, dans la base du noir immédiat, qui est l'oxydiamidodiphénylamine

OH — C_6H_4 — AzH — C_6H_3 — AzH^2
| AzH^2

on transforme le groupe AzH^2 en ortho en le groupement de la thiourée, le colorant résultant n'est plus un noir mais un bleu (1). Des colorants bleus s'obtiennent également avec des composés plus compliqués tels que la p-oxyphénylamidodiphénylamine, la p-phénylamido-p-oxydiphénylamine ou tolylamine (2).

On arrive à des colorants verts en opérant la fonte sulfurée en présence de sels de cuivre ou de cuivre métallique de la diformyl-m-phénylènediamine ou du p-amidophénol (3). De même, tandis que l'amido p-oxy-p-diméthylamidodiphénylaminesulfonique fondu avec les sulfures donne un bleu (4), il fournit un colorant vert si l'on ajoute au mélange un sel de cuivre (5).

Les matières premières qui fournissent les colorants jaunes ou orangés sont la métatoluylènediamine (6), la thiourée qui résulte de l'action de CS^2 sur cette diamine (7), un mélange de diformyl-p-phénylènediamine et de métatoluylènediamine (8), un mélange de métatoluylènediamine dithiourée et de benzidine (9), la métaphénylènediamine diurée (10)

— AzH — CO — AzH^2
AzH — CO — AzH^2

les disulfamides de la métatoluylènediamine (11).

AzH — SO^2 — C_6H_4 — CH^3
— AzH — SO^2 — C_6H_4 — CH^3
CH^3

D'une manière générale, on peut remarquer dans ces matières premières la présence de trois groupes substituants dans les positions 1,2,4 (12) avec de plus un groupe carboné en ortho, par rapport à un groupe amidé. Ce fait suggère à M. Pollack l'idée de l'existence dans ces colorants jaunes d'une chaîne fermée à la fois azotée, carbonée et sulfurée du genre de celle admise par Hofmann dans le produit de l'action du soufre sur l'acétanilide.

Az Az
C — C
S S

Ce noyau se rapproche d'ailleurs du noyau du thiazol qui existe dans les colorants dérivés de la primuline et de la déhydrothioparatoluidine. Il faut toutefois remarquer qu'aucun composé du groupe de la déhydrothiotoluidine n'est soluble dans les sulfures alcalins.

Colorants divers.

Parmi ces colorants de propriétés et de constitution variées, il en est quelques-uns qui méritent une mention toute spéciale ; ce sont les matières colorantes appelées *cyanines*. Elles ne s'emploient pas en teinture comme les autres colorants, mais ont acquis une importance assez considérable en photographie, par suite de leur propriété de rendre les plaques au gélatino bromure sensibles aux radiations lumineuses comprises dans le spectre entre le violet et l'orangé. Ce résultat n'avait été obtenu jusqu'ici qu'imparfaitement en employant des mélanges de plusieurs colorants.

Les cyanines se forment lorsque l'on traite un mélange d'iodoalkylate de quinoléine et d'un iodoalkylate d'une méthylquinoléine par la potasse alcoolique. Comme base quinoléique on peut employer la quinaldine, la lépidine, la diméthylquinoléine (13).

Les iodoalkylates d'α et β naphtoquinoléines mélangées à des quinoléines benzéniques (14). Enfin à la place des iodoalkylates obtenus en faisant agir les iodures alcooliques sur les bases on

(1) Kalle, D. R. P. 139099, 19 juillet **1901**.
(2) Cassella, D. R. P. 150553, 15 juillet **1902**. Farbwerke de Hœchst, D. R. P. 153130, 7 avril **1903**.
(3) Oehler, D. R. P. 146064, 15 décembre **1902**. Soc. pour l'Industrie chimique, D. R. P. 148024.
(4) Geigy, D. R. P. 129325. — (5) Geigy, D. R. P. 135410. — (6) Cassella, D. R. P. 139430.
(7) Farbwerke Hœchst. Br. anglais 21800, 9 décembre **1903**.
(8) Aktiengesellschaft, Br. anglais 7725, 31 mars **1904**. — (9) Badische, D. R. P. 153518, 12 août **1903**.
(10) Hœchst, D. R. P. 153916, 10 mars **1903**. — (11) Aktiengesellschaft, D. R. P. 155541, 5 juin **1903**.
(12) Pollack, *Zeitschr. f. Farben u. Textil Ind.*, **1904**, p. 235.
(13) Aktiengesellschaft, D. R. P. 158349, 16 février **1904**.
(14) Farbenfabriken Bayer, D. R. P. 158078, 18 février **1903**.

peut employer les dérivés ammoniums résultant de l'action des sulfates alcooliques sur ces mêmes bases (1).

Ces intéressants produits ont été soumis à une étude plus approfondie par MM. Miethe et Beck (2) qui ont précisé leurs conditions de formation et essayé de leur donner une formule de constitution. Tout d'abord ils ont montré que pour le produit résultant de la condensation des iodoéthylates de quinoléine et de quinaldine et appelé *éthylcyanine* ou *rouge éthyle*, se forme avec un rendement maxima quand on traite 2 molécules d'iodoéthylate de quinoléine + 1 molécule de iodoéthylate de quinaldine par 2 molécules de potasse alcoolique.

Les auteurs attribuent au colorant ainsi formé la formule d'un diquinoléinium-méthane. Ils supposent que l'action de la potasse sur l'iodoéthylate de quinoléine a pour but d'enlever de l'iode et de le remplacer par un groupe OH, puis ce composé subirait une transposition moléculaire et une déshydrogénation.

CH — CH — CH, Az(I)(C^2H^5) → CH — CH — CH, Az(OH)(C^2H^5) → CO — CH — CH, Az — C^2H^5 + H^2

Cet hydrogène irait ensuite se fixer sur le noyau de la quinaldine en donnant un dihydrure, lequel par condensation avec la quinolone précédente fournirait la matière colorante.

CH — CH — C — CH^3, Az(I)(C^2H^5) + H^2 = CH^2 — CH^2 — C — CH^3, Az(I)(C^2H^5)

CH^2 — CH^2 — C — CH^3, Az(I)(C^2H^5) + CH — CH, Az — C^2H^5, CO = H^2O + CH^2 — CH^2 — C — CH = C — (CH CH, Az — C^2H^5), Az(I)(C^2H^5)

Cette formule de constitution expliquerait la couleur du produit, car elle renferme le groupement chromophore des colorants du triphénylméthane. Avec la quinaldine seule on obtient un colorant homologue supérieur du précédent mais qui ne possède pas les mêmes propriétés précieuses de sensibilisation à un aussi haut degré.

Une autre classe de colorants dérivés des acides quinoléiques sont ceux obtenus par Besthorn et Ibele (3) en chauffant l'acide quinaldique avec l'anhydride acétique au bain d'huile à 140°. Il y a départ d'une molécule d'acide carbonique pour deux molécules d'acide. L'anhydride acétique n'intervient pas directement dans la réaction, puisque l'anhydride benzoïque fournit une réaction analogue et donne le même produit. Celui-ci constitue des aiguilles rouge-brun solubles dans le benzène avec une remarquable fluorescence et se décolorant à la lumière. Ces produits sont des corps fortement colorés mais ne constituent pas à proprement parler des matières colorantes ; ils teignent la soie en nuance saumon assez faible. Leur composition répond à la formule $C^{19}H^{12}Az^{2}O$ qu'on peut tout au moins provisoirement exprimer par la constitution

(1) *D. chem. G.*, t. XXXVII, p. 2008 et 2821. — (2) *D. chem. G.*, t. XXXVII, 1236.
(3) Gronenwald et Stommel, D. R. P. 147362, 29 décembre **1902**.

$$C_9H_6N{-}CO^2H + CO^2H{-}C_9H_6N = CO^2 + H^2O + C_9H_6N{-}CO{-}C_9H_6N$$

(Az Az Az Az)

qui en ferait une *α-diquinolylcétone*. Cette formule n'a rien de définitif, car il existe des faits qui sont en contradiction avec elle comme, par exemple, la puissante coloration du produit, le fait qu'elle ne se combine pas à la phénylhydrazine, etc.

Pour colorer les vernis et pour confectionner les encres d'imprimerie, il faut des produits solubles dans les corps gras. On les obtient en préparant les sels des bases du triphénylméthane avec les acides gras élevés ; ainsi on peut traiter les sels colorés par les sels sodiques des acides gras (1), ou bien traiter directement les bases comme celle du violet benzyle par l'acide oléique (2). Enfin, on a décrit également un certain nombre de colorants dont les constitutions ne sont pas encore bien définies, comme, par exemple, ceux obtenus en chauffant la quinizarine avec des alcalis carbonatés (3) ; il y a départ d'hydrogène et formation de deux produits cristallisés qui peuvent être employés, soit directement ou qui doivent servir de matières premières. On obtient des colorants pour laine en traitant les amines aromatiques acétylées par les phénols en présence d'oxychlorure de phosphore (4). Il existe encore un certain nombre d'autres produits fort mal connus qui ne sauraient trouver place ici.

Remarque. — Dans la première partie de cette revue (voir *Moniteur Scientifique* **1905**, p. 503), nous avons mentionné la préparation de l'hydrosulfite de sodium cristallisé effectuée par MM. Bernthsen et Bazlen (*D. chem. G.*, t. XXXIII, p. 127). M. Bernthsen nous fait savoir que le mérite de cette découverte revient à M. Bazlen comme il l'a d'ailleurs déjà signalé récemment (*D. ch. G.*, t. XXXVIII, p. 1 049). C'est bien volontiers que nous faisons cette rectification.

(1) Badische, Br. anglais 12681, 5 juin **1903**.
(2) Bayer, D. R. P. 146227.
(3) Arthur Weinschenk, D. R. P. 140421, 1er juin **1902**.

SUR UN PROCÉDÉ POUR L'EXTRACTION DE L'OR
CONTENU DANS L'EAU DE LA MER, DANS L'EAU VIERGE ET LES EAUX-MÈRES DES MARAIS SALANTS

Par **M. P. De Wilde**

Ce procédé consiste, à plonger durant un temps variable, dans l'eau de mer, dans l'eau vierge ou les eaux-mères des marais salants, des éponges mordancées avec le *sel d'étain* (chlorure stanneux) ou autres composés stanneux suivant les méthodes pratiquées dans l'art de la teinturerie.

Aux éponges mordancées on peut au besoin substituer la laine, la soie et autres productions naturelles et artificielles mordancées par les mêmes méthodes.

L'or contenu dans l'eau de mer, etc., est transformé en Pourpre de Cassius qui reste fixé sur les fibres mordancées. Celles-ci prennent une teinte brune plus ou moins foncée en rapport avec la quantité d'or fixée.

Après un lavage soigné à l'eau ordinaire, ces éponges, etc., chargées d'or, sont privées du métal précieux en les plongeant dans une dissolution très étendue de cyanure de potassium (ou de sodium). L'or se dissout et se transforme en cyanure double d'or et de potassium (ou de sodium). Il est précipité et libéré par les méthodes connues.

Les éponges privées d'or sont remordancées pour servir à de nouvelles opérations.

Revendications

Dans un brevet, déposé à Bruxelles, le 5 août 1905, sous le n° 149436, j'ai revendiqué comme mon invention :

1° Le procédé d'extraction de l'or contenu dans l'eau de la mer, dans l'eau vierge et les eaux-mères des marais salants consistant à plonger dans ces liquides des éponges, de la laine, de la soie et autres productions naturelles et artificielles, mordancées avec le sel d'étain ou autres composés stanneux.

2° L'extraction de l'or fixé sur les fibres mordancées sous forme de Pourpre de Cassius en les traitant avec une dissolution de cyanure alcalin.

3° Le remordançage des éponges, etc., après l'enlèvement de l'or et leur remploi pour traiter de nouvelles quantités d'eau de mer, d'eau vierge et d'eaux-mères.

Substantiellement comme ci-dessus décrit.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Le rôle du catalyseur dans le procédé Deacon pour la préparation du chlore.

Par MM. **G. Lévi** et **V. Bettoni.**

(*Gazzetta chimica italiana*, t. XXXV, p. 320-342, 1905).

C'est à Ostwald et à son école que l'on doit attribuer le principal mérite d'avoir fait des phénomènes de catalyse, qui tout récemment encore n'étaient invoqués que dans peu de cas et pour expliquer des réactions peu claires et peu compréhensibles, un beau chapitre de la chimie générale. Les phénomènes de catalyse ont été soumis à de profondes études expérimentales et théoriques, les catalyseurs ont été classés et étudiés systématiquement et de toutes ces études géniales est sorti un ensemble harmonieux de théories et de faits qui ont apporté une nouvelle lumière dans un champ très obscur et ont ouvert une large voie à de nouvelles recherches. Toute réaction et tout procédé chimique, dans lesquels interviennent des actions catalytiques, méritent aujourd'hui d'être étudiés soigneusement, car l'on peut ainsi apporter une contribution, ne fût-elle que très modeste, à un intéressant chapitre de la science.

Parmi les procédés scientifiques qui nécessitent l'intervention de phénomènes catalytiques, l'un des plus intéressants, qui a trouvé une application industrielle, est le procédé de préparation du chlore par la méthode Deacon. On sait en quoi consiste ce procédé : un mélange d'acide chlorhydrique et d'air passe à travers un *appareil décomposeur* contenant de la ponce imprégnée d'un catalyseur, en général un sel de cuivre anhydre, et que l'on chauffe à 400° environ. L'acide chlorhydrique dans ces conditions se décompose, forme de l'eau avec l'oxygène de l'air en mettant du chlore en liberté. Le premier brevet anglais de Deacon date de 1868, mais déjà, avant lui, ou contemporairement à lui, d'autres procédés avaient été imaginés pour pouvoir faire réagir l'oxygène de l'air avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique en présence de substances catalysantes. En 1845, Oxland propose de préparer le chlore en faisant passer le mélange d'air et d'acide chlorhydrique gazeux sur la ponce ardente ; en 1846, Jallon propose comme catalyseur la mousse de platine, en 1871, Weldon propose l'amiante platinée et en 1871, Henderson emploie des briques avec de l'oxyde de fer. Toutes ces méthodes fournissaient de très minimes quantités de chlore et ne pouvaient par conséquent présenter d'intérêt au point de vue pratique.

La question, disent les traités [1], fut étudiée avec plus d'efficacité en 1855 par les travaux de Vogel qui fit intervenir dans la réaction un produit intermédiaire le chlorure de cuivre ; il a montré que l'on peut obtenir du chlore en chauffant le chlorure cuivrique au rouge naissant, on a la réaction :

$$2\,CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + Cl^2$$

Le chlorure cuivreux, ensuite mélangé à l'acide chlorhydrique, se réoxyde à l'air en donnant un oxychlorure cuivrique $CuCl^2.\,3CuO.\,3H^2O$ qui se retransforme ensuite en présence d'acide chlorhydrique aqueux en chlorure cuivrique, de sorte que la réaction finale peut s'écrire :

$$Cu^2Cl^2 + 2\,HCl + O = 2\,CuCl^2 + H^2O \text{ (2)}.$$

Un procédé analogue a été breveté six ans plus tard par Laurens et plus tard encore par Tregomain.

En 1866, Mallet s'occupe néanmoins de la même question. Selon cet auteur, l'oxydation du chlorure cuivreux se produit lentement à la température ordinaire, mais au contraire, est presque instantanée à 100-200° en présence de vapeur d'eau ; si l'on fait ensuite couler de l'acide chlorhydrique sur la masse chaude, il s'évapore d'abord de l'eau jusqu'à ce qu'il reste du chlorure cuivrique sec ; celui-ci chauffé plus fortement cède son chlore. La décomposition du chlorure et sa régénération peuvent être effectuées successivement dans le même récipient. Avec cette méthode, excellente au point de vue théorique, mais possédant le grave inconvénient d'être intermittente, on obtenait de 6 à 7 mètres cubes de chlore pour 100 kilogrammes de chlorure cuivreux employé.

Heusgen [3] a ensuite trouvé que les sulfates en général à la température ordinaire comme à une température plus élevée, par l'action de l'acide chlorhydrique sec, se transforment en chlorures et en acide sulfurique. Ce fait s'observe pour les sulfates alcalins et alcalino-terreux anhydres au rouge sombre, pour les sels contenant de l'eau de cristallisation comme le sulfate de cuivre à la température ordinaire aussi. Le sulfate de cuivre anhydre se comporte autrement que les autres sulfates : il absorbe

(1) Pour la littérature concernant le procédé Deacon et les procédés analogues qui l'ont précédé, on a vu :
Muspratt. — *Chimie technologique*, II, p. 571 (Brunswick, 1889).
Dammer. — *Handb. der chem. Technologie*, I, p. 436 et suiv. (Stuttgard, 1895).
Lunge. — *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, I, p. 431 (Berlin, 1899).
Sorel. — *La grande industrie chimique minérale*, p. 578 et suiv. (Paris, 1904).

(2) Vogel, à la vérité, admet que la réaction se passe un peu différemment pour conduire aux mêmes résultats ; le $CuCl^2$ chauffé donnerait un composé Cu^3Cl^4 ou $Cu^2Cl^2 + CuCl^2$, qui peut prendre de l'oxygène en donnant $CuCl^2.\,2CuO$ lequel, à son tour, avec HCl redonne $CuCl^2$.

(3) *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. IX, p. 1671, 1674 et t. X, p. 259.

à la température ordinaire de grandes quantités d'acide chlorhydrique sec, en formant un produit d'addition $CuSO^4 + 2HCl$. Ce composé est assez instable ; à l'air sec, il cède complètement l'acide chlorhydrique, tandis que, chauffé dans un courant d'oxygène ou d'air, il se décompose en sulfate de cuivre, chlore et eau.

Le procédé Deacon est analogue à ceux de Vogel et de Mallet et il a été successivement perfectionné par l'inventeur dans une vingtaine de brevets pris de 1868 à 1876 ; la cause de la faveur qu'il a rencontrée dans l'industrie réside en ce qu'il utilise assez avantageusement l'acide chlorhydrique provenant de la fabrication du sulfate de soude ; la méthode, par contre, présente l'inconvénient de fournir du chlore bien dilué.

Le procédé Deacon diffère de ceux qui l'ont précédé en ce qu'il permet un fonctionnement continu ; le mélange de gaz passe à travers un système de 24 tubes de fonte chauffés à 400° et disposés dans une grande chambre en briques réfractaires (*appareil surchauffeur*) ; de cet appareil les gaz passent dans l'*appareil décomposeur* formé d'une chambre à double paroi : entre les deux parois circulent les gaz de la combustion, dans la partie centrale se trouvent des caisses en fonte, la première renfermant un dispositif pour la purification des gaz, et les autres la masse décomposante constituée par des briques poreuses imprégnées d'un sel de cuivre.

A la sortie on obtient du chlore, de l'oxygène, de l'air, de l'eau et de l'acide chlorhydrique non décomposé ; le mélange gazeux contient environ 5 à 7 % de chlore. Les gaz refroidis traversent un appareil de condensation qui retient tout l'acide chlorhydrique ; ils sont ensuite desséchés et soumis aux purifications nécessitées par les usages auxquels on les destine. Les sels de cuivre employés sont le sulfate ou le chlorure, ce dernier de préférence. En effet, Hasenclever [1], en suivant attentivement le procédé Deacon dans son développement, a observé que par l'emploi du sulfate de cuivre, tandis qu'au début l'on obtient une grande quantité de chlore, peu de temps après la décomposition de l'acide chlorhydrique cesse presque, sans qu'il soit possible de trouver une perte sensible de cuivre dans la masse catalysante. Celle-ci à l'analyse fournit 1,2 % de cuivre pour 8,0 % de SO^3, tandis qu'il suffit de 1,5 de SO^3 pour correspondre à la formule du sulfate de cuivre. Il s'ensuit que l'acide sulfurique provenant du sulfate sous l'action de l'acide chlorhydrique exerce une action fortement nuisible, soit en se dissociant sous l'action de la chaleur en oxygène et anhydride sulfureux, ce dernier en présence de vapeur d'eau et de chlore régénérant ensuite l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique suivant les équations :

$$H^2SO^4 = SO^2 + O + H^2O \, ; \qquad SO^2 + 2H^2O + Cl^2 = 2\,HCl + H^2SO^4$$

soit en réagissant chimiquement avec le catalyseur, soit enfin en réagissant sur le fer du récipient en donnant du sulfate ferrique et de l'anhydride sulfureux, produits qui, chacun pour son propre compte, nuisent à la marche du procédé.

En dehors de la nature du sel employé, d'autres circonstances que l'on peut facilement imaginer, influent sur la bonne marche du procédé et sur le bon rendement :

1° La proportion du mélange d'acide chlorhydrique et d'air ;

2° La vitesse avec laquelle passent les gaz ;

3° La température de ces gaz et de la substance catalysante.

Toutes ces influences furent d'abord étudiées par Deacon en collaboration avec Hurter et ultérieurement par Lunge et Marmier.

En ce qui concerne les proportions du mélange, on trouve que le meilleur rendement se produit en présence de 15 à 20 % d'acide chlorhydrique ; quant à la vitesse de la masse gazeuse on constate, ce qu'il était facile de prévoir, que, les autres conditions restant les mêmes, une augmentation de vitesse fait diminuer le rendement. Sur l'influence de la température, les résultats de Deacon diffèrent un peu de ceux de Lunge et Marmier [2].

Suivant les recherches de Deacon et Hurter, la température la plus favorable serait celle de 500°, mais comme déjà à 425° le chlorure de cuivre se volatilise, il convient de s'en tenir à la température de 370-400°. Lunge et Marmier au contraire ont constaté qu'il importe de maintenir la température au-dessus de 440°, sinon le rendement diminue, et qu'il n'est pas opportun de dépasser 460°, car on aurait des pertes notables en chlorure de cuivre ; Lunge a constaté que la volatilisation de ce sel dans les conditions de l'industrie commence déjà à 390°. Assez importante est l'influence de l'humidité qui se montre assez nuisible ; à environ 430° la différence du rendement entre le gaz sec et le gaz humide est de 25 % au moins ; avec l'élévation de la température, cette différence devient moins sensible.

Au point de vue théorique, le mécanisme du procédé a été assez peu étudié et l'on peut dire que l'hypothèse dominante est encore celle qui fut donnée par Deacon et par ses collaborateurs. Les réactions que l'on a admises depuis l'époque de Deacon jusqu'à aujourd'hui, dans la décomposition de l'acide chlorhydrique par action de l'air et des sels de cuivre, sont les suivantes :

Si l'on part de sulfate de cuivre, selon M. Heusgen [3], on a :

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{array}{l} CuSO^4 + 2\,HCl = CuCl^2 + H^2SO^4 \\ CuCl^2 + H^2SO^4 + O = CuSO^4 + H^2O + Cl^2 \end{array} \right.$$

La réaction est complète avec l'oxygène, incomplète avec l'air.

(1) *Berichte d. deutschen chem. Ges.*, t. IX, p. 2070. Voir aussi *Jurisch Muspratt*, *l. c.*, p. 579.
(2) *Chem. C. Blatt.*, **1897**, t. I, p. 724.
(3) *Chem. C. Blatt.*, **1878**, 206.

En réalité il vaut mieux prendre le chlorure de cuivre pour éviter l'action nuisible de l'acide sulfurique et l'on aurait alors :

$$\text{(II)} \quad \left\{ \begin{array}{r} 2\,CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + Cl^2 \\ Cu^2Cl^2 + O = CuO.\ CuCl^2 \\ Cu^2Cl^2O + 2\,HCl = 2\,CuCl^2 + H^2O \end{array} \right.$$

ou plus simplement [1] :

$$4\,CuCl^2 + O^2 = 2\,Cu^2OCl^2 + 2\,Cl^2$$
$$2\,Cu^2OCl^2 + 4\,HCl = 4\,CuCl^2 + H^2O$$

On voit que de ces deux groupes de réactions qui représenteraient toutes deux un procédé de catalyse à réactions intermédiaires, le premier, tel qu'il a été proposé par Heusgen doit être absolument rejeté. Et la raison principale réside en ce fait, qu'aux températures auxquelles on opère, supérieures à 400° (et il faut noter que pour le sulfate de cuivre la température est de 80° environ supérieure à celle que l'on emploie pour le chlorure) et de plus en présence de matières poreuses, l'acide sulfurique, en majeure partie du moins, doit se décomposer en H^2O, SO^2 et oxygène et ne peut par conséquent réagir avec le chlorure suivant l'équation précédente. Selon les équations de Heusgen, il semblerait, en outre, évident qu'en employant comme catalyseur le chlorure de cuivre, la présence de petites quantités d'acide sulfurique ne devrait pas nuire au rendement, mais devrait même le favoriser ; on sait au contraire que de faibles traces d'acide sulfurique entraîné par l'acide chlorhydrique nuisent tellement au rendement, que dans la technique on s'efforce de débarrasser le plus possible l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique. Si l'on veut, au contraire, admettre comme exact le second groupe d'équations, dans lequel on part du chlorure de cuivre, il est peut-être plus logique de penser que, dans la catalyse à l'aide du sulfate, le catalyseur est encore le chlorure qui se forme par action du gaz chlorhydrique HCl sur le sulfate $CuSO^4$. Cette hypothèse cependant serait en contradiction avec le fait que Heusgen retrouvait à la fin de l'opération presque tout le sulfate de cuivre dans la masse poreuse, ce qui semblerait être dû à une véritable catalyse propre au sulfate de cuivre ; dans ce cas, il faudrait alors admettre que le sulfate de cuivre agit comme tel sans l'intervention de réactions chimiques.

Sur le rôle du sulfate de cuivre, il faut citer une autre hypothèse, déjà formulée par Wislicenus [2] quelques années avant celle de Heusgen.

Selon cette hypothèse, le sulfate de cuivre se régénère continuellement après avoir été transformé par l'action de l'acide chlorhydrique en chlorosulfate et puis en sulfate acide suivant le schéma suivant : il est nécessaire de partir du sulfate de cuivre avec une molécule d'eau, auquel Erlenmeyer attribue la formule

$$Cu \left\langle \begin{array}{l} OH \\ O.\ SO^2.\ OH \end{array} \right.$$

Par action de l'acide chlorhydrique, ce composé se transforme en

$$Cu \left\langle \begin{array}{l} Cl \\ O.\ SO^2.\ OH \end{array} \right.$$

Ce chlorosulfate à une température plus élevée se décompose suivant l'équation :

$$2\left(Cu \left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OSO^2.\ OH \end{array} \right. \right) = \begin{array}{l} Cu.\ O.\ SO^2.\ OH \\ \quad | \\ Cu.\ O.\ SO^2.\ OH \end{array} + Cl^2$$

Le sulfate ainsi obtenu, par l'action de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique, se transformerait en un composé :

$$Cu \left\langle \begin{array}{l} O.\ SO^2OH \\ Cl \end{array} \right.$$

$$Cu \left\langle \begin{array}{l} OH \\ O.\ SO^2.\ OH \end{array} \right.$$

qui par action ultérieure de l'acide chlorhydrique donnerait

$$\begin{array}{l} Cu \left\langle \begin{array}{l} O.\ SO^2.\ OH \\ Cl \end{array} \right. \\ \\ Cu \left\langle \begin{array}{l} OH \\ O.\ SO^2.\ OH \end{array} \right. \end{array} + HCl = H^2O + Cl^2 + \begin{array}{l} Cu - SO^4H \\ \quad | \\ Cu - SO^4H \end{array}$$

(1) Ostwald. — *Grundl. d. anorg. Ch.*, p. 639.
(2) *Jahresberichte uber die Fortschr. d. Ch.*, **1873**, p. 1012.

Le sulfate ainsi formé réagit de nouveau avec l'oxygène et l'acide chlorhydrique, et cela se poursuit indéfiniment. Cette hypothèse n'explique certes pas, d'une façon heureuse, la marche d'un procédé de catalyse, qui permettrait de partir d'un composé et d'arriver à un autre, et de plus elle fait supposer l'existence, à la température élevée du procédé Deacon, d'un sulfate de cuivre avec une molécule d'eau, ce qu'il faut certainement rejeter. Les réactions de Heusgen et de Wislicenus sont, par conséquent, toutes deux sujettes à critique ; on ne peut, au contraire, *à priori*, faire d'objection au sujet du cycle de transformations du chlorure de cuivre, sur lequel Deacon avait fondé son procédé. Les réactions qui permettent de passer du chlorure de cuivre au chlorure cuivreux, ensuite à l'oxychlorure, et enfin de nouveau au chlorure, s'effectuent en réalité, pourvu que les conditions soient favorables et en fait les prédécesseurs de Deacon, que nous avons cités au début, ont tous pu obtenir du chlore en chauffant d'abord le chlorure cuivrique, oxydant ensuite le chlorure cuivreux formé et retransformant en chlorure cuivrique l'oxychlorure obtenu, au moyen de l'acide chlorhydrique aqueux. Notons immédiatement que dans le procédé Deacon n'entre pas en jeu l'acide chlorhydrique aqueux, mais le gaz sec, et que, de plus, l'humidité exerce une influence nuisible, ce qui constitue une différence fondamentale dans les conditions de l'expérience.

Notons encore que Deacon lui-même, bien qu'il base sa méthode sur le cycle connu de réactions, doute qu'elles soient la seule et unique cause de la production du chlore. D'une série de recherches poursuivies dans le but d'étudier les détails du procédé, Deacon déduit, entre autres conclusions, les suivantes (1), très importantes, sur l'action du sulfate de cuivre :

1° A température élevée, il se forme un peu de chlorure de cuivre, mais sa quantité ne présente aucun rapport défini avec le chlore obtenu.

2° La « sphère d'activité » comprend des molécules qui n'ont pas été en contact avec le sel de cuivre et la décomposition de l'acide chlorhydrigue a lieu dans des conditions telles qu'aucun de ses éléments ne peut entrer en combinaison avec le sel de cuivre.

Evidemment Deacon entendait ainsi conclure que les transformations qui se produisent dans son procédé sont dues à une action catalytique. Cette observation est ensuite restée isolée, et on ne lui a pas donné l'importance qu'elle méritait peut-être ; on a continué, par contre, à considérer la seule catalyse du chlorure de cuivre comme due au cycle de réactions déjà exposé, et le sulfate de cuivre ne fut plus pris ultérieurement en considération. Quant au cycle des réactions du chlorure de cuivre, on doit ajouter qu'elles représentent dans le procédé Deacon simplement une hypothèse, et qu'elles manquent encore d'une base expérimentale directe quelconque (2) ; et c'est dans le but d'indiquer expérimentalement le rôle des substances catalysantes dans ce procédé que nous avons entrepris le présent travail.

Nos recherches furent exclusivement appliquées à la catalyse avec le chlorure de cuivre ; nous continuerons probablement dans la suite nos expériences avec d'autres substances.

Bien que notre but principal fût d'étudier les transformations éventuelles subies par le catalyseur au cours de l'opération, et que tout ce qui concerne le rendement et les conditions plus favorables de ce procédé eût été déjà étudié, et d'une façon magistrale, spécialement par Lunge et Marmier (3), nous avons cependant considéré comme indispensable d'adopter un dispositif qui permît, d'une part, de suivre analytiquement les transformations éventuelles du catalyseur, et de l'autre d'effectuer aussi l'analyse des gaz sortant du décomposeur. Disons immédiatement que, n'ayant pas à notre disposition un dispositif approprié pour la mesure des températures supérieures à 400°, nous nous sommes bornés à l'étude des températures inférieures ; nous avons eu spécialement soin de simplifier le plus possible l'appareil, et d'obtenir un mélange à proportions suffisamment constantes d'acide chlorhydrique et d'air. Voici le dispositif que nous avons adopté (voir figure p. 736).

Un dégagement régulier d'acide chlorhydrique s'obtient en faisant tomber goutte à goutte, par un entonnoir à robinet G, de l'acide sulfurique concentré dans un ballon de 2 litres environ de capacité, F, contenant de l'acide chlorhydrique pur et concentré ; les deux acides doivent naturellement être exempts de chlore libre. L'acide chlorhydrique dégagé passe dans un flacon de Woulf E, contenant de l'acide sulfurique concentré, et dans lequel il se mélange avec la quantité nécessaire d'air provenant du système de flacons A et C.

Ces deux flacons sont de capacité suffisante, environ 11 litres, pour pouvoir prolonger l'expérience pendant plusieurs heures ; le premier, A, est constamment rempli d'eau au moyen du robinet Z, et un siphon permet d'en faire passer la quantité voulue (que l'on peut faire varier à l'aide d'une pince à vis B) dans le flacon C plein d'air. De l'air est déplacé, et, après avoir traversé un tube de chlorure de calcium D, il entre en E où il se mélange à l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique qui se trouve en E a deux objets : celui de dessécher les gaz et celui de permettre à l'expérimentateur de compter les bulles d'air aussi bien que d'acide chlorhydrique pour pouvoir, au besoin, régulariser la vitesse des deux gaz au moyen du robinet X ou de la pince B. Pour que la décomposition de l'acide chlorhydrique ait lieu suivant l'équation :

$$2\,HCl + O = H^2O + Cl^2$$

il est utile que le rapport entre l'acide chlorhydrique et l'oxygène et par suite l'air employé soit en relation avec l'équation donnée. On peut facilement calculer qu'en opérant avec des tubes de sections presque égales, et en faisant passer le même nombre de bulles d'acide chlorhydrique et d'air, dans le même temps, le but est suffisamment bien atteint. Le mélange des gaz, rendu homogène par un dégagement prolongé, pendant lequel on les laisse échapper par l'ouverture latérale H, est amené au moyen

(1) *Berichte d. d. ch. Ges.*, t. V, p. 589 (**1872**).
(2) Ostwald. — *Grundlinien d. anorg. Ch.*, p. 639.
(3) *Loc. cit.*

de l'aspirateur T dans l'appareil décomposeur K, constitué par un tube de verre peu fusible, long de 70 centimètres, contenant des grains de ponce imprégnée de chlorure de cuivre. Le tube est entouré dans toute sa longueur d'un cylindre de fer I revêtu intérieurement de grés et portant au milieu une petite cheminée de fer et grés à travers laquelle peut être fixé un thermomètre ; le tout repose sur un petit fourneau. Une grande chambre de carton d'amiante L recouvre le fourneau et le tube, et contribue ainsi à réduire si bien les variations de température que l'on peut obtenir une constance même à un degré près. Le tube décomposeur est suivi d'un appareil de Geissler M, contenant de l'acide sulfurique concentré, destiné à retenir l'eau formée dans l'opération et qui pourrait s'opposer au passage régulier des gaz. Après les boules de Geissler se trouve un tube en *y* qui permet de faire passer les gaz tantôt dans l'un et tantôt dans l'autre des flacons P et R. Le flacon P, de 30 centimètres de haut environ, est fermé par un bouchon de caoutchouc à trois trous ; par l'un passe le tube adducteur des gaz qui descend jusqu'au fond et se termine effilé avec une ouverture de 1 millimètre environ ; le second trou est fermé par une baguette de verre, et du troisième part un tube qui continue jusqu'au fond d'un flacon R ; ce dernier communique enfin avec l'aspirateur au moyen du tube S.

Le flacon Q est par contre un simple flacon laveur de 30 centimètres de haut environ, avec un bouchon à deux trous ; ce flacon contient sur 4/5 de sa hauteur une solution de potasse, le flacon I contient une solution titrée fortement alcaline d'anhydride arsénieux. Dans le flacon R se trouve une solution d'empois d'amidon ioduré ; on a soin que l'iodure employé soit exempt d'iodate. Voici le mode d'opération : en fermant la pince N et en mettant en communication avec l'aspirateur on fait passer les gaz sortant du décomposeur à travers la solution alcaline de As^2O^3 où se produisent les deux réactions bien connues :

$$As^2O^3 + 2\,H^2O + 4\,Cl = As^2O^5 + 4\,HCl$$
$$Na^2CO^3 + 2\,HCl = CO^2 + H^2O + 2\,NaCl$$

De cette façon, en titrant d'un côté le As^2O^3 resté inaltéré à l'aide d'une solution d'iode, et de l'autre en dosant l'acide chlorhydrique total, on peut immédiatement avoir le rapport entre l'acide chlorhydrique et le chlore passés et par suite le rendement. Comme un fonctionnement continu rendrait bien vite la solution arsénicale inactive, nous avons jugé opportun d'arrêter par périodes déterminées l'arrivée des gaz dans le flacon P, sans interrompre leur dégagement régulier, ce que l'on obtient en fermant la pince O, transportant en V le tube de caoutchouc S, fermé pendant le mouvement, et ensuite en ouvrant la pince en N. En opérant rapidement, on n'interrompt le passage des gaz qu'un temps négligeable. Avec ce système d'expériences on atteint deux buts : connaissant le volume de la solution arsenicale et faisant passer les gaz par intervalles égaux dans les deux flacons, par exemple pendant une demi-heure en P et une heure en Q, nous avons pu, d'abord, voir si le rapport entre le chlore et l'acide chlorhydrique est toujours constant, et cela en prélevant par α des volumes déterminés de liquide ; et ensuite connaître, en valeur absolue, la quantité de chlore formée pendant toute une expérience. Enfin, si l'aspirateur T est gradué et que tout l'appareil tient parfaitement, nous pouvons aussi connaître la quantité de chlore contenue dans les gaz sortant du décomposeur.

L'empois d'amidon ioduré contenu en R a pour but d'indiquer si tout le chlore et l'acide chlorhydrique sont toujours absorbés par la solution arsenicale. Avec notre dispositif, l'emploi des jointures de caoutchouc exposées au chlore est réduit au minimum ; de plus, suivant le conseil de Frénésius [1], nous avons fait bouillir dans une solution

Fig. 1.

(1) Frésénius.— *Traité d'anal. chim. quant.*, I, p. 401 (1900).

diluée de potasse, et puis lavé abondamment, aussi bien les deux bouchons de caoutchouc du tube décomposeur que les jointures M, N et O pour les débarrasser du soufre.

Bien que l'ensemble de l'appareil ait satisfait complètement aux exigences de nos recherches, quelques expériences préliminaires d'orientation réussirent mal cependant ; nous les rappellerons toutefois parce qu'elles furent très instructives et montrèrent la voie à suivre dans les recherches ultérieures.

Expérience I. — Dans cette première recherche, comme dans toutes les autres, on a employé, comme substance catalysante, le chlorure de cuivre et, comme substance poreuse, la ponce. Celle-ci était réduite en petits cubes réguliers de 1/2 centimètre environ, puis bouillie pendant quelques heures dans l'eau régale, enfin lavée longtemps à chaud et à froid et séchée à l'étuve. On a préparé à part une solution de 50 % de chlorure cuivrique dans laquelle on faisait bouillir tour à tour les morceaux de ponce pendant 2 heures environ ; on les laissait ensuite dans la solution une nuit et on les desséchait enfin dans une étuve à une température variant entre 100 et 150° ou un peu plus.

La température à laquelle se fait cette dessiccation a, comme nous le verrons, la plus grande importance. En ce qui concerne le dosage du chlore et de l'acide chlorhydrique (transformé en chlorure dans la solution alcaline de As^2O^3), on détermine d'abord, comme nous l'avons dit, avec une solution titrée d'iode la quantité d'anhydride arsénieux transformée en acide arsénique et en second en titrant, selon la méthode de Volhard, le chlorure de sodium formé dans la solution arsenicale avec des solutions de AzO^3Ag et KSCAz en présence d'acide azotique ; la présence simultanée d'arsénite et d'arséniate de soude ne présente aucun inconvénient. La ponce imprégnée du sel de cuivre a été desséchée à 150°. L'expérience a été conduite à 250°, et continuée pendant 5 heures 1/4 ; on a fait 5 prélèvements de la solution arsenicale, chacun d'eux après avoir fait passer les gaz pendant 15 minutes à travers cette solution. Des indications de l'aspirateur on a déduit que les gaz sont arrivés avec une vitesse suffisamment constante. Pour les 5 essais on emploie la méthode suivante : on prélève 10 centimètres cubes de la solution arsénicale, et on les étend à 100 centimètres cubes ; de ces derniers on prend 20 centimètres cubes pour doser l'acide chlorhydrique total, aussi bien celui qui est passé inaltéré que celui formé par l'action du chlore sur As^2O^3 et 10 centimètres cubes pour doser As^2O^3 avec la solution d'iode. Voici les résultats obtenus, exprimés respectivement en centimètres cubes de solution de $AgAzO^3$ et d'iode ; chaque nombre résulte de *plusieurs* déterminations :

Prélèvements	I	II	III	IV	V
HCl = c. c. sol. $AgAzO^3$	0,4	1,0	1,5	1,9	2,6
Cl = c. c. sol. iode	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3

On déduit de ces données que *tout l'acide chlorhydrique* passe inaltéré parce que la solution arsenicale ne révèle aucune trace d'oxydation ; en même temps, les valeurs obtenues pour l'acide chlorhydrique qui sont progressivement et régulièrement croissantes démontrent le fonctionnement constant de l'appareil.

Expérience II. — La ponce imprégnée de chlorure de cuivre a été *desséchée légèrement* à l'étuve ; la dessiccation fut ensuite complétée dans le tube décomposeur, en présence d'acide chlorhydrique. Durée de l'expérience : 4 heures ; température : 255° ; les prélèvements de la solution arsenicale ont été faits après 10 minutes d'arrivée de gaz.

Prélèvements	I	II	III	IV
HCl = c. c. sol. $AgAzO^3$	0,3	0,7	17,65	1,45
Cl = c. c. sol. iode	18,2	17,95	1,15	17,40

Comme on le voit dans cette expérience, il s'est dégagé du chlore, ce qui rend possibles tous les calculs concernant le rendement. La solution arsenicale contenait 0,00495 gr. de As^2O^3 dans 1 centimètre cube ; 1 centimètre cube correspondait à 18,6 c. c. de la solution d'iode : donc 1 centimètre cube de la solution d'iode contenait 0,000682 gr. d'iode. La solution de nitrate d'argent contenait dans 1 centimètre cube 0,01637 de $AgAzO^3$ (le titre de cette solution n'a pas été maintenu toujours constant dans les expériences suivantes). Voici un exemple du calcul pour le prélèvement I :

Acide chlorhydrique. — 20 centimètres cubes de la solution arsenicale diluée comme il a été indiqué, et, par conséquent, en réalité, 2 centimètres cubes de la solution arsenicale primitive correspondent à 0,3 c. c. de solution de $AgAzO^3$, donc à 0,004911 gr. de $AgAzO^3$. La solution arsenicale occupait un volume de 390 centimètres cubes ; donc pour une arrivée de gaz de 10 minutes de durée et pour toute la solution arsenicale, il faudrait 0,95764 de $AgAzO^3$, et pour 1 heure, en supposant la vitesse des gaz constante, 5,7458 gr. de $AgAzO^3$ correspondant à 1,233 de HCl.

Chlore. — Pour 10 centimètres cubes de la solution arsenicale diluée, soit pour 1 centimètre cube de la solution primitive, on a une différence (18,6-18,2) de 0,4 c. c. de solution d'iode ; donc pour les 390 centimètres cubes de la solution arsenicale, on aurait 156,0 c. c. de solution d'iode correspondant à 0,1064 gr. d'iode et à 0,2974 gr. de chlore en 10 minutes : en 1 heure, 0,17844 gr. de chlore.

En calculant ainsi pour tous les prélèvements, on obtient :

Prélèvements	I	II	III	IV	Totaux
HCl . . . . gr.	1,2324	1,6446	1,8485	1,6446	6,3705
Cl. . . . . gr.	0,1784	0,1115	0,1344	0,1115	0,5358

L'acide chlorhydrique décomposé est donc de 8,6 % environ. Sachant que, dans les 4 heures, se sont écoulés de l'aspirateur 3,600 lit. d'eau, on peut encore calculer la quantité de chlore contenue dans les gaz à la sortie du décomposeur :

Oxygène et azote de l'air : 3,600 litres à 20° environ	= 3,350 litres	à 0°
Chlore : 0,5358 gr., soit	0,169 »	à 0° et 760 millimètres
Acide chlorhydrique : 6,3701 gr., soit	3,910 »	à 0° et 760 »
Total	7,429 litres	

donc dans 7,4 lit. environ de gaz sortis du décomposeur se trouvaient 170 centimètres cubes de chlore, soit 2,3 % en volumes.

Cette expérience a donc fourni des résultats satisfaisants ; nous sommes bien loin des résultats que l'on obtient dans l'industrie, mais ce fait s'explique très bien en considérant que la température était de 200° environ inférieure à celle que l'on emploie industriellement.

Expérience III. — Température : 300° ; durée de l'expérience, 5 heures ; litres d'eau écoulés de l'expérience, 11 ; la ponce a été préparée comme dans l'expérience II ; les prélèvements ont été faits après 30 minutes d'arrivée :

Prélèvements		I	II	III	IV
HCl sol. $AgAzO^3$	cent. cubes	1,1	2,2	3,4	5,0
Cl sol. iode	cent. cubes	15,5	15,2	14,85	14,50

En calculant directement l'acide chlorhydrique et le chlore pour une arrivée de 2 heures, on a : HCl = 1,70 gr. ; Cl = 0,118 gr., c'est-à-dire que l'on a la décomposition de 7,1 % seulement de l'acide chlorhydrique passé.

Cette expérience, comparée avec l'expérience II, confirme encore une fois qu'une vitesse excessive de l'introduction des gaz nuit au rendement ; bien que, dans cette expérience, on ait maintenu la température 50° plus haut que dans la deuxième, la vitesse doublée des gaz a fait descendre le degré de décomposition de l'acide chlorhydrique de 8,6 % à 7,1 %.

Expérience IV. — Cette expérience et la suivante ont eu pour seul objet de voir si, dans des conditions de température un peu meilleures, l'on pourrait aussi, avec notre appareil, obtenir des rendements, dirons-nous, industriels.

La température fut 400°, la ponce a été préparée comme dans les expériences II et III, l'arrivée des gaz dans la solution arsenicale, a duré 50 minutes, pendant lesquelles s'est écoulé de l'aspirateur 1,7 lit. d'eau ; on a fait un seul prélèvement et trouvé

$$Cl = 0{,}4115 \text{ gr.}$$
$$HCl = 1{,}2257 \text{ gr.}$$

d'où degré de décomposition de l'acide chlorhydrique = 34,5 %.

Expérience V. — Conditions analogues aux précédentes, durée d'introduction des gaz : 1 heure ; eau écoulée, 1,1 lit. ; chlore trouvé = 0,401 gr. ; HCl trouvé = 1,423 gr. ; d'où degré de décomposition de l'acide chlorhydrique = 29 %.

Ces expériences donnent complète satisfaction ; dans toutes l'on constate, à la fin de l'opération, que, dans la ponce, se trouve encore et uniquement le chlorure cuivrique, car par traitement avec de l'eau, le composé de cuivre se dissout complètement sans laisser de trouble ou de précipité dus au chlorure cuivreux ou à l'oxychlorure.

D'autres expériences, effectuées en variant le mode de préparation de la ponce et qui ne seront pas rapportées car elles représentent autant d'insuccès, ont toujours, néanmoins, confirmé le fait que la bonne marche du procédé dépend surtout de la façon dont a été préparée la ponce avec le sel de cuivre ; dans certaines conditions, et spécialement si elle a été desséchée longtemps à une température élevée, elle devient presque complètement inactive.

Sur ce point, nous avons arrêté notre attention d'une façon particulière en suivant deux méthodes différentes d'expériences :

Si l'on admet que les réactions :

(1) $$2\,CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + Cl^2$$
(2) $$Cu^2Cl^2 + O = CuO.\,CuCl^2$$
(3) $$CuO.\,CuCl^2 + 2\,HCl = 2\,CuCl^2 + H^2O$$

acceptées jusqu'à présent comme explication de notre processus, se vérifient en réalité, on déduit évidemment ce fait : s'il s'agit ici d'un procédé de catalyse à réactions intermédiaires d'où résultent des produits suffisamment stables dans les conditions de l'expérience comme le chlorure cuivreux et l'oxychlorure de cuivre et pour que les réactions de ces produits ne semblent avoir d'autre effet que celui de ramener le cycle à son origine, c'est-à-dire de régénérer le chlorure cuivrique, il semble que l'on devrait arriver au même résultat en partant soit de l'un, soit de l'autre des produits intermédiaires et en les plaçant naturellement dans les conditions mêmes des expériences déjà faites ; si la vitesse de réaction des diverses transformations est si grande que l'on a pratiquement un dégagement continu de chlore quand l'on part du chlorure cuivrique, on doit obtenir le même résultat en partant de l'un des produits intermédiaires. Ce raisonnement ne peut certes pas s'appliquer à tous les cas de catalyses à réactions intermédiaires, mais il est valable dans ce cas spécial où les produits intermédiaires sont exceptionnellement stables.

I. *Méthode d'expérience.* — On prépare à part le chlorure cuivreux et l'oxychlorure de cuivre. Le premier est précipité par l'eau d'une solution chlorhydrique faite à la façon habituelle ; on en a ensuite imprégné les grains de ponce qui ont été rapidement séchés et introduits dans le décomposeur. On fait passer le mélange sec d'air et d'acide chlorhydrique et l'on élève graduellement la température de 250° jusqu'à 400° et au delà, on ne trouve pas trace de chlore. Les grains de ponce, examinés qualitativement après l'expérience, ont fourni, par traitement à l'alcool aqueux, du chlorure cuivreux et de l'oxychlorure, mais absolument pas de chlorure cuivrique, ce qui devait être nécessairement étant donné le dégagement nul de chlore. En opérant de la même façon avec de l'oxychlorure de cuivre que l'on a préparé en laissant longtemps abandonnés à eux-mêmes des grains de ponce imprégnés de chlorure cuivreux d'abord à 120°, puis à 250° et en conduisant l'expérience comme précédemment, on a obtenu les mêmes résultats négatifs, et les expériences soit pour le chlorure cuivreux, soit pour l'oxychlorure ont été répétées deux fois : les conséquences qui en résultent sont évidentes et telles qu'elles mettent en doute immédiatement l'explication donnée du processus, surtout pour le fait que l'oxychlorure, en présence de l'acide chlorhydrique sec, ne se transforme pas en chlorure.

II. *Méthode d'expérience.* — Dans ces expériences, on a cherché à se placer dans les conditions mêmes où normalement le dégagement de chlore peut se produire.

La ponce, imprégnée d'une solution de $CuCl^2$, a été séchée légèrement à 100-110° environ à l'étuve, puis introduite dans le décomposeur dont on élève peu à peu la température jusqu'à 250° en faisant passer un courant d'air sec. Ceci a pour but d'enlever tout le chlore qui peut se produire par la décomposition directe du chlorure cuivrique et, en même temps de transformer ce dernier complètement en oxychlorure suivant la réaction habituelle :

$$2\,CuCl^2 + O = CuO.\,CuCl^2 + Cl^2.$$

A la fin de la réaction, c'est-à-dire quand il ne se dégage plus de chlore, on fait passer sur la masse décomposée le mélange d'acide chlorhydrique et d'air. L'opération a été continuée pendant 4 heures à des températures toujours croissantes et répétée ensuite plusieurs fois; jamais l'on n'a observé de dégagement de chlore et, par suite, jamais l'oxychlorure ne parut se transformer en chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique sec.

Pour rendre ces expériences définitivement certaines, il ne restait qu'à faire des analyses quantitatives et voici les résultats :

Expérience I. — On prépare l'oxychlorure par la méthode II, c'est-à-dire *par voie sèche*, et on l'analyse quantitativement avant et après le passage du mélange gazeux ; par plus de scrupule, on a analysé aussi les gaz sortant du décomposeur en interposant la solution arsenicale, tandis que, dans les essais précédents qualitatifs, le flacon renfermant l'empois d'amidon ioduré avait été suffisant. Le passage à travers la solution arsenicale a duré 1 heure ; on a fait un seul prélèvement. Température, 300°. Avant de faire passer le mélange de gaz chlorhydrique et d'air, on a prélevé du décomposeur quelques grains de ponce pour l'analyse. A la fin de l'expérience, on fait passer beaucoup d'air pour débarrasser le plus possible la ponce de l'acide chlorhydrique éventuellement inclus et on l'a ensuite analysée.

Après 1 heure de passage des gaz, la solution arsenicale révélait la présence de 1,98 gr. d'acide chlorhydrique, mais par contre, pas trace d'oxydation due au chlore.

La ponce était pesée dans un pèse-filtre, puis traitée à une douce chaleur avec un peu d'acide azotique pour transformer l'oxychlorure en chlorure et nitrate de cuivre, puis lavée, desséchée et pesée de nouveau. Une partie de la solution obtenue sert à déterminer le chlore volumétriquement par la méthode de Vohlard, le reste sert à déterminer le cuivre par pesée.

Voici les résultats :

Oxychlorure Cu^2Cl^2O calculé		Oxychlorure avant le passage des gaz trouvé		Oxychlorure après le passage des gaz trouvé	
Cu.	= 59,41 %	Cu.	= 58,30 %	Cu.	= 59,21 %
Cl	= 33,12 »	Cl	= 34,04 »	Cl	= 34,50 »
O	= 7,47 »	O	= 7,47 »	O	= 7,47 »
	100,00 %		99,81 %		101,18 %

Expérience II. — L'oxychlorure a été préparé par voie humide en passant par le chlorure cuivreux selon la méthode I et analysé avant et après le passage du mélange gazeux. Avant le passage des gaz on trouve :

$$Cu = 63{,}2\ \%$$
$$Cl = 34{,}7\ »$$

Après le passage des gaz :

$$Cu = 62{,}0\ \%$$
$$Cl = 33{,}5\ »$$

On voit immédiatement que le chlorure cuivreux prédomine dans la substance ainsi préparée ; en effet, pour Cu^2Cl^2, on calcule :

$$Cu = 24{,}21\ \%$$
$$Cl = 35{,}79\ »$$

Il est évident que cette non-transformation du Cu^2Cl^2 en Cu^2Cl^2O ne nuit pas tout à fait à l'interpré-

tation des expériences, mais au contraire, sert à donner plus de valeur aux faits précédents en démontrant la difficulté que l'on éprouve à vérifier les réactions sur lesquelles, jusqu'à présent, l'on basait le procédé Deacon.

Nous avons voulu faire une dernière expérience ayant pour objet la comparaison immédiate avec les précédentes en préparant le chlorure cuivrique sec par réchauffement dans un courant d'acide chlorhydrique ; de cette façon aussi, une transformation partielle en oxychlorure reste impossible. L'expérience fut conduite comme les premières citées — température, 300° — durée du passage des gaz à travers la solution arsenicale, 1 heure. On a fait un seul prélèvement :

HCl trouvé	= 1,83 gr.
Cl »	= 0,102 »
Degré de décomposition de l'acide chlorhydrique . . .	= 6 °/₀ environ

Ces recherches, qui devront nécessairement être continuées et complétées, conduisent avec une évidence suffisante à quelques conclusions.

La production manquée de chlore en employant comme catalyseur le chlorure cuivreux ou l'oxychlorure, le résultat négatif des expériences faites avec le sel de cuivre que nous dirons altéré, c'est-à-dire transformé en partie en oxychlorure, le fait enfin que l'oxychlorure ne se transforme pas en chlorure aux températures de l'expérience [1] par l'action de l'acide chlorhydrique sec, sont tous des circonstances qui, si elles ne démolissent pas, servent cependant bien défavorablement l'unique hypothèse possible que l'on avait, jusqu'à présent, formulée pour expliquer le mécanisme du procédé Deacon.

Les réactions intermédiaires que l'on admettait comme base de notre cas de catalyse, peuvent sans doute se produire et se produisent, en réalité, dans les procédés de Vogel, Laurens et Mallet que nous avons rappelés au début ; mais la différence entre ces procédés intermittents et celui de Deacon qui est continu, est essentielle : dans les premiers, intervient l'acide chlorhydrique aqueux pour régénérer le chlorure de l'oxychlorure, dans le dernier, l'acide chlorhydrique est sec ; de plus, pour certaines températures, la technique nous dit que l'humidité est nuisible au rendement. De plus, à l'explication de notre catalyse à l'aide des réactions intermédiaires, s'oppose aussi la théorie générale des phénomènes catalytiques que nous admettons actuellement. Celle-ci nous dit deux choses : d'abord que, dans les catalyses à réactions intermédiaires, les produits intermédiaires qui se forment sont toujours extraordinairement instables ; en second lieu que, dans ces catalyses, l'accélération d'une réaction, lente par elle-même, est due à l'intervention de réactions plus vives.

Or, qu'y a-t-il de tout cela dans notre cycle de réactions ? Des produits stables, même plus stables dans les conditions de l'expérience que dans d'autres et des réactions tellement lentes que, peut-être, ne produisent-elles même pas et qu'il s'agisse de catalyse, on n'en doute pas, car après l'expérience, le chlorure cuivrique se retrouve inaltéré.

Et si l'on n'accepte pas l'hypothèse des réactions intermédiaires, comment expliquer le rôle du catalyseur ?

Considérons quelques faits expérimentaux : le chlorure de cuivre ne fait pas seul la catalyse dans le procédé Deacon, mais le sulfate de cuivre (sur lequel nos connaissances sont encore plus arriérées que pour le chlorure) et beaucoup d'autres chlorures comme ceux de nickel, de manganèse, de magnésium [2], etc. la font aussi ; pour tous, il n'est question que de la température : par exemple, le chlorure de nickel à 650° donne un rendement de 54 °/₀ [3]. Enfin, la catalyse peut se produire encore avec la simple ponce chauffée fortement, comme cela résulte des travaux de Oxland, déjà cités au début, et d'un brevet de C. Wigg [4], suivant lequel on obtient du chlore en faisant passer un mélange d'acide chlorhydrique et d'air sur de la ponce chauffée à 800°. Si nous considérons quelles sont les propriétés plus générales de tous les sels précédemment cités, nous voyons immédiatement qu'il s'agit de substances qui, à l'état anhydre, sont toutes excessivement avides d'eau et de cette considération découle naturellement la question : cette avidité pour l'eau n'est-elle peut-être pas la force catalysante ? ne contraint-elle pas l'acide chlorhydrique à se décomposer plus rapidement suivant l'équation :

$$2\,HCl + O = H^2O + Cl^2 ?$$

En vérité, cette hypothèse est la plus simple qui se présente : la décomposition de l'acide chlorhydrique gazeux et sec en présence d'air sec commence lentement par l'action de la température et des substances absorbantes comme la ponce, les briques, etc. (catalyseurs absorbants) et est accélérée par la présence de substances avides d'eau. Aucun fait, ni expérimental, ni théorique, ne contredit cette hypothèse. Les faits suivants militent, au contraire, en sa faveur : l'avidité pour l'eau des substances employées comme catalyseur, le fait que, pour des températures inférieures à une certaine limite, la présence d'humidité nuit au rendement, le fait que le catalyseur se trouve parfaitement inaltéré à la fin de l'expérience, l'observation de Deacon, déjà citée, que la décomposition de l'acide chlorhydrique a lieu dans des conditions telles qu'aucun de ses éléments ne peut entrer en combinaison avec le sel de cuivre. Et finalement des raisons théoriques : aux réactions *très vivaces*, on peut toujours appliquer, avec une certaine sûreté, le principe du travail maximum, qui souffre, au contraire, comme on le sait, plusieurs exceptions pour les réactions à *faible vivacité* [5]. Les données thermochimiques disent que l'unique élément qui se combine à l'hydrogène plus énergiquement que le chlore, est l'oxy-

(1) Nous avons dit « aux températures de l'expérience », car il se peut aussi qu'elles soient la cause de la non transformation de l'oxychlorure en chlorure, en étant suffisantes pour dissocier le chlorure cuivrique qui tendrait à se former.

(2) Muspratt. — *L. c.*, p. 587.

(3) Lunge et Marmier. — *Ch. c. Bl.*, **1897**, I, p. 724.

(4) *Berichte d. d. ch. Ges.*, VIII, **1875**, p. 176.

(5) Duhem. — *Thermodynamique et chimie*, **1902**, p. 109.

gène. Cependant, les affinités de l'hydrogène pour le chlore et de l'hydrogène pour l'oxygène sont si voisines que le changement de l'état liquide à l'état gazeux intervertit leur ordre : En fait, l'on a :

1	$2H + 2Cl = 2HCl$ liquide	$+$ 78 640 calories
	$2H + O = H^2O$ »	$+$ 68 360 »
	Le chlore l'emporte sur l'oxygène de.	10 280 calories
2	$2H + 2Cl = 2HCl$ gazeux	$+$ 44 000 calories
	$2H + O = H^2O$ vapeur.	$+$ 50 700 »
	L'oxygène l'emporte sur le chlore de	6 700 calories

En se basant sur ces données, le principe du travail maximum fait prévoir, et l'expérience le confirme, qu'il est impossible de décomposer directement avec l'oxygène l'acide chlorhydrique en solution aqueuse (équation 1) ; pour opérer cette décomposition, il faut, au contraire, avoir recours à d'autres substances fortement oxygénées et qui agissent d'une façon tout à fait spéciale. Quand, au contraire, il s'agit de l'état gazeux, les données thermochimiques font prévoir que la décomposition de l'acide chlorhydrique doit se produire, car le système $2HCl + O$ tend à la formation d'eau ; accentuons cette tendance avec l'aide de substances avides d'eau et nous serons dans les conditions mêmes du procédé Deacon.

Enfin, tout le monde voit que la théorie générale de la catalyse reste beaucoup plus satisfaite par cette hypothèse que par celle des réactions intermédiaires qui présente tant d'incertitudes et tant de points obscurs.

Nous n'entendons pas par cela exclure complètement une hypothèse et en soutenir une autre ; nous avons voulu seulement signaler quelques faits expérimentaux et quelques considérations qui paraissent avoir un certain intérêt pour le mécanisme du procédé Deacon.

Notre hypothèse manque pour l'heure d'une démonstration expérimentale directe et il n'est pas facile de trouver des composés qui s'adaptent à ce but ; certainement une étude soigneuse de la catalyse du sulfate de cuivre pourra avancer la question de quelques pas. Nous continuerons nos recherches et espérons pouvoir sous peu donner quelques résultats définitifs.

Recherches sur la fabrication du phosphore.

Par **M. W. Hempel.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, p. 132.)

On sait que le phosphore a été découvert fortuitement par l'alchimiste Brand, de Hambourg. Au commencement du siècle précédent, il existait en Allemagne un grand nombre de petites fabriques qui préparaient le phosphore au moyen des os, mais elles n'arrivaient pas à obtenir un rendement supérieur à 4 %. Il y a quelques années encore, la consommation mondiale de phosphore était assurée par trois usines seulement : Albright et Wilson, à Oldbury, près Birmingham ; Coignet et fils, à Lyon, et Morrs Phillips, à Philadelphie. Il paraîtrait qu'en Angleterre le rendement obtenu par l'ancien procédé a été élevé ces derniers temps à 8 %.

En 1882, nous avons visité la fabrique américaine qui préparait le phosphore au moyen des phosphorites par le procédé Nicolas Pelletier. L'objet principal de l'usine étant la production des superphosphates, la fabrication du phosphore s'y rattachait tout naturellement. Les moufles employés pour la distillation étaient très analogues à ceux dont on se sert pour l'obtention du zinc. Nous avons vainement cherché à visiter l'usine d'Oldbury, cette faveur ne nous a jamais été accordée.

Les données que l'on trouve dans la littérature sur la température nécessaire pour la réduction des dérivés du phosphore sont complètement insuffisantes ; la composition des gaz dégagés est tout à fait inconnue. Aussi croyons-nous intéressant de reproduire ici les résultats obtenus par R. Müller qui s'est occupé de ces questions sur nos conseils.

Le procédé Nicolas Pelletier consiste, comme on le sait, à calciner les os, à traiter les cendres par l'acide sulfurique et à lessiver le produit par l'eau. La liqueur obtenue est ensuite concentrée, ce qui permet de séparer la majeure partie du sulfate de calcium. La lessive concentrée est mélangée avec la quantité de charbon nécessaire pour la réduire, le mélange est ensuite séché, puis distillé.

On trouve des indications très différentes les unes des autres, sur la quantité d'acide sulfurique à employer pour attaquer les cendres d'os. Certains auteurs prétendent que la quantité théorique est suffisante, d'autres conseillent d'en employer un excès, s'élevant jusqu'à 50 %. Comme l'acide sulfurique et les sulfates formés sont réduits par le charbon à haute température, il est important de rechercher s'il est possible d'obtenir des lessives ne renfermant qu'une très petite quantité de sulfates et d'acide sulfurique libre. L'expérience montre qu'il est impossible de décomposer les cendres d'os par la quantité théorique d'acide sulfurique suivant l'équation

$$Ca^3P^2O^8 + 2H^2SO^4 = CaH^4(PO^4)^2 + 2CaSO^4$$

c'est-à-dire que l'on ne peut obtenir comme seuls produits que du phosphate monocalcique et du sulfate de calcium.

Si l'on veut que la totalité de l'acide phosphorique passe en dissolution, il faut employer un excès très considérable d'acide sulfurique. En neutralisant cet excès d'acide par l'hydrate de baryte, de façon que la liqueur ne contienne plus d'acide libre, on constate qu'il se reforme de l'acide libre pendant

l'évaporation. On peut facilement s'assurer de ce fait au moyen de deux titrages : l'un au méthylorange, l'autre à la phénolphtaléine ; les phosphates acides agissent sur la phénolphtaléine, mais non sur le méthylorange, tandis que les acides sulfurique ou phosphorique libres agissent tous deux sur cette dernière matière colorante. La réaction étant réversible, pendant l'évaporation des lessives concentrées, le phosphate monocalcique se transforme en phosphate dicalcique et acide phosphorique libre :

$$2\,CaH^4\,(PO^4)^2 = Ca^2H^2\,(PO^4)^2 + 2\,H^3PO^4$$
$$2\,CaH^4\,(PO^4)^2 = Ca^2P^2O^7 + 2\,H^3PO^4 + H^2O$$

Le dosage de la quantité d'acide sulfurique que la lessive retient après l'évaporation montre que la diminution de celle-ci n'est nullement inversement proportionnelle à la concentration.

Si l'on construit une courbe en portant en abscisse la densité de la lessive et en ordonnées le nombre de grammes de sulfate de baryum fournis par 100 centimètres cubes de lessive, on constate que la courbe obtenue présente deux points saillants. Il est sans intérêt de poursuivre la concentration au-dessus de la densité 1,28, car les phosphates formés cristalliseraient. Par suite, il n'est pas possible d'abaisser la teneur en acide sulfurique au-dessous de 4,2 % H^2SO^4, ce qui correspond à 10 grammes de sulfate de baryum obtenus par précipitation de 100 centimètres cubes de liqueur.

Nous avons éprouvé de grandes difficultés à trouver un dispositif permettant d'effectuer la distillation du phosphore sur une petite échelle et sans pertes. Les cornues en terre réfractaire de Hesse donnent lieu à une perte de phosphore très importante, car les vapeurs de celui-ci passent à travers leurs parois chaudes. Il est indubitable que ce phénomène est la principale raison pour laquelle les anciens procédés de fabrication fournissaient d'aussi mauvais rendements. Les cornues en porcelaine présentent un inconvénient différent : le phosphore se condence en grande partie dans le col qu'il obstrue fréquemment, à tel point qu'elles font explosion.

Une autre difficulté résulte du fait que les gaz dégagés s'enflamment spontanément, en faisant exploser les appareils. La condensation complète des vapeurs de phosphore présente également de grandes difficultés, le lavage des gaz dans l'eau, même à plusieurs reprises, est insuffisant. On n'arriva au résultat cherché qu'en filtrant les gaz de bas en haut, à travers une couche de matière en grains fins et réguliers.

L'appareil, auquel nous nous sommes arrêtés, comprend un four électrique, une série de trois appareils de condensation et un compteur à gaz. Le four servant à effectuer la distillation est formé par un tube en porcelaine, autour duquel est entouré en spirale un fil de nickel de 1 millimètre de diamètre et de 8,50 m. de longueur. Le fil est double à ses extrémités, de façon à ce qu'il ne rougisse qu'aux points où il est en contact avec le tube de porcelaine. Celui-ci est placé dans un tube en terre réfractaire en terre de Hesse, environné à son tour de Kieselguhr, et placé dans une caisse en bois de forme appropriée. On peut prolonger la durée du fil de nickel en le recouvrant d'un enduit de kaolin.

Dans l'une des extrémités du tube, on introduit une pince thermoélectrique de Le Chatelier, renfermée dans un tube de porcelaine ; le tout est obturé à l'aide d'un bouchon en graphite et de mastic formé par du bioxyde de manganèse finement pulvérisé et du silicate de soude. Le couple thermoélectrique permet de contrôler à tout instant la température régnant dans le tube. A l'autre extrémité de celui-ci, on fixe, à l'aide du même mastic, une allonge en verre de grand diamètre.

Le chauffage des tubes en porcelaine peut également s'effectuer au moyen d'une très mince feuille de platine enroulée en spirale sur leur périphérie. Mais, ce dispositif indiqué par Heraeus ne peut être conseillé ici, car la porcelaine est très fortement attaquée par le phosphate tribasique de chaux à la température élevée, nécessaire pour la réduction, et le tube ne peut servir plusieurs fois. On a également proposé de se servir pour ce même usage de grains de charbon de cornue de 3 à 5 millimètres de diamètre bien exempts de poussière, au milieu desquels on place le tube à chauffer. Mais ce moyen ne permet pas de chauffer le tube sur toute sa longueur à une température parfaitement uniforme.

Pour réaliser la condensation du phosphore, le four électrique est relié à un flacon laveur, formé par un vase de pile, muni d'un couvercle en tôle fermant hermétiquement, au moyen d'un joint en caoutchouc. Le tube servant à l'arrivée des gaz plonge dans l'eau de 2 millimètres environ ; un second tube, également fixé sur le couvercle, réunit le flacon laveur à l'appareil servant à filtrer les gaz. Cet appareil contient une couche de grenats de Bohême de 2 à 3 millimètres de diamètre et à une épaisseur suffisante pour retenir la totalité des particules solides entraînées par les gaz. Un deuxième flacon laveur, placé à la suite de ce filtre, permet de contrôler son fonctionnement. Enfin un petit tube branché sur l'allonge, par laquelle les gaz se dégagent, permet d'en recueillir directement une partie, en vue de les analyser pendant les différentes phases de la réaction.

Après une longue série d'essais infructueux, nous sommes enfin parvenus à réaliser la réaction dans cet appareil à distillation et à l'étudier exactement. Nous avons pu constater que la presque totalité de l'acide sulfurique est réduit à l'état de gaz sulfureux entre 300 et 600°. A 700°, les gaz dégagés sont combustibles. Les premières traces de phosphore apparaissent à 740° environ, mais la distillation proprement dite ne commence que vers 960° ; à 1170° la distillation est en majeure partie terminée. Nous n'avons pas constaté la présence d'hydrogène phosphoré gazeux.

Au début, le mélange gazeux dégagé est composé de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène. L'oxyde de carbone et l'hydrogène proviennent de la décomposition de l'eau par le charbon.

Lorsque la réduction du phosphate de calcium est commencée, les gaz dégagés sont principalement constitués par de l'oxyde de carbone La quantité totale de gaz dégagés en litres doit être proportionnelle à la quantité de phosphore mise en liberté. Cette remarque permet d'établir que la majeure partie du phosphore distille à 1050° environ.

Nous sommes parvenus à obtenir 92,5 % de la quantité théorique de phosphore. Il est à remarquer qu'une fraction importante du phosphore obtenu ne peut être rassemblée par fusion, ce qui est dû vrai-

semblablement à la présence de phosphures d'hydrogène solides ou liquides. Cette hypothèse est corroborée par le fait que les gaz non filtrés tendent à s'enflammer spontanément, et que cette tendance ne se manifeste plus lorsqu'ils ont été filtrés. Pour déterminer le rendement en phosphore, on pesa d'une part le phosphore pouvant être rassemblé par fusion, et d'autre part, le résidu impur fut oxydé par l'acide azotique et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Comme il nous paraissait intéressant d'examiner si l'acide métaphosphorique pouvait être réduit facilement par le charbon, nous avons fait une expérience dans les conditions suivantes : Dans un tube en porcelaine, nous avons placé une couche de charbon imprégné d'acide phosphorique entre deux couches de charbon pur. (Le charbon pur ayant été porté au rouge, celui qui était imprégné d'acide phosphorique a été chauffé à son tour). La quantité de phosphore propre pouvant être réuni par fusion a été très faible; par contre, il s'est formé une quantité considérable d'une matière brune, floconneuse, que nous sommes enclins à considérer comme un phosphure d'hydrogène solide, bien que sa nature n'ait pas été exactement établie. En tout cas, l'expérience montre qu'il ne serait pas pratique de réduire l'acide phosphorique par le charbon, en vue de préparer le phosphore.

Procédé de Wöhler

On sait que Wöhler a proposé d'extraire la totalité du phosphore contenu dans les os, en ajoutant au métaphosphate de calcium une quantité de silice telle, qu'après la distillation il ne reste plus que du silicate de calcium.

Au début, cette idée n'avait été l'objet d'aucune application pratique, car on ne connaissait pas le moyen de fabriquer des cornues capables de résister simultanément à l'action du silicate de calcium formé et à la haute température nécessaire à la réduction. Actuellement, ce procédé a acquis une très grande importance, depuis que l'on a su produire économiquement l'énergie électrique et l'appliquer à la réalisation de cette réaction.

Le chauffage par l'électricité a permis de remédier aux difficultés que l'on éprouvait autrefois pour maintenir les cornues étanches, et l'on est en mesure d'obtenir avec facilité la température nécessaire, et de la maintenir aussi longtemps qu'il est nécessaire. On peut même partir directement du phosphate tribasique de chaux et le décomposer par la silice. Théoriquement, la réaction s'effectue suivant l'équation.

$$Ca^3P^2O^8 + 3\,SiO^2 + 5\,C = 3\,CaSiO^3 + 5\,CO + 2\,P$$

Pour étudier la marche de la réduction, nous nous sommes servis de l'appareil précédemment décrit, dans lequel nous avons chauffé un mélange de 5 parties de cendres d'os, 1,1/2 p. de charbon de bois et 3 parties de sable.

Le premier dégagement gazeux s'observe vers 700°, les gaz combustibles apparaissent vers 1000° et vers 1150°, la coloration verte de la flamme montre que les premières traces de phosphore prennent naissance. Ce n'est qu'à 1200° que le phosphore distille en quantité notable ; à 1300° la réaction est en pleine marche, et à 1450° elle est terminée.

La distillation permet d'éliminer 92 °/₀ du phosphore contenu dans la masse primitive ; le résidu renferme encore 8 °/₀ de phosphore, peut-être sous forme de silicophosphate de calcium, qui ne peut être obtenu. Pour s'assurer s'il ne serait pas possible d'obtenir un rendement plus élevé en ayant recours à une température plus haute, nous avons chauffé directement dans l'arc électrique une portion du même mélange. La température s'est élevée à 1525°, et cependant le résidu de la distillation renfermait encore la même proportion de phosphore que précédemment. Il est vraisemblable qu'il se forme un acide silicophosphorique, qui n'est plus décomposable par la silice.

Il est à remarquer que le phosphore obtenu par le procédé de Wöhler ne renferme qu'une très petite proportion des corps susceptibles de s'opposer à ce qu'il se rassemble par fusion, si bien que le rendement en phosphore blanc est très élevé. Le mélange distillé peut être facilement obtenu exempt d'hydrogène combiné, ce qui semble venir à l'appui de l'hypothèse admettant que c'est la présence de l'hydrogène phosphoré solide qui s'oppose à ce que la masse ne se rassemble pas par fusion.

Le procédé électrique est actuellement appliqué dans plusieurs fabriques allemandes, et celles-ci produisent une quantité de phosphore représentant le tiers de la consommation mondiale.

Les appareils employés pour effectuer la distillation sont des cylindres en tôle parfaitement étanches garnis de terre réfractaire. On introduit à leur partie inférieure deux fortes électrodes en charbon ; la scorie liquide est continuellement écoulée, tandis que le mélange à distiller est amené par un dispositif convenable. Le four est disposé de telle façon que toutes ses parties soient portées à la température d'ébullition du phosphore et les gaz dégagés entraînent la totalité des vapeurs de celui-ci.

Il doit être important pour la réalisation de la réaction que les matières premières employées soient autant que possible exemptes d'hydrogène chimiquement combiné. La condensation du phosphore pourrait s'effectuer convenablement au moyen d'un appareil analogue au filtre à gaz que nous avons utilisé au cours de nos essais, de façon à retenir les dernières traces de phosphore.

Il est facile de réaliser la réaction de Wöhler dans des conditions telles qu'elle constitue une expérience de cours. On se sert pour cela d'un appareil constitué par un verre de lampe à gaz cylindrique hermétiquement obturé à ses deux extrémités par des armatures en laiton. Chacune de ces armatures porte un petit tube en cuivre servant à la fois à amener le courant électrique et à faire passer à travers l'appareil un courant d'hydrogène. En outre, on a ménagé au centre de chacune des armatures un orifice prolongé par un bout de tube et livrant passage à une baguette ronde en charbon (charbon pour lampes à arc). La baguette inférieure est d'un diamètre assez fort, et l'on a creusé à son extrémité une petite cavité dans laquelle on place quelques grammes d'un mélange de phosphate de chaux, de charbon et de silice. L'un des deux charbons de lampe à arc est mobile, et la distance qui le sépare de

l'autre peut être réglée à la main, de façon à ce que l'arc électrique se produise dans de bonnes conditions.

On commence par chasser l'air contenu dans l'appareil en faisant arriver l'hydrogène par le tube supérieur, et en l'évacuant par l'autre. On rapproche les charbons pour donner naissance à l'arc électrique, et au bout de quelques instants le phosphore commence à distiller. On le constate en enflammant l'hydrogène à sa sortie de l'appareil; il brûle avec une flamme verte caractéristique. Au bout de quelque temps les parois intérieures du tube de verre se recouvrent d'un dépôt brun de phosphore condensé. Si l'on éteint la flamme d'hydrogène, l'odeur des vapeurs de phosphore ne tarde pas à se répandre dans toute la salle d'expérience.

Etudes sur la préparation du phosphore.

Par **M. Neumann.**

(*Z. angew. Ch.*, **1905**, XVIII, p. 290.)

La récente publication des recherches de Hempel [1] sur la préparation du phosphore me détermine à publier mes propres études sur ce même sujet. Comme Hempel le fait remarquer avec raison, les données que l'on trouve sur cette question dans les ouvrages techniques sont si incomplètes et si archaïques que toute publication de recherches nouvelles doit être accueillie avec intérêt comme étant de nature à soulever le voile de mystère dont les intéressés s'obstinent à envelopper cette fabrication.

Je dois d'abord faire remarquer que contrairement aux essais d'Hempel, mes essais ont été faits sans avoir recours à l'énergie électrique. On ne doit donc pas s'étonner que leurs résultats ne concordent pas avec ceux de cet expérimentateur. Tandis que Hempel n'est pas arrivé à réduire l'acide métaphosphorique [2] par le charbon, mes essais tendent précisément à baser un procédé de préparation du phosphore sur cette réaction. J'ai obtenu des résultats qui sont, à mon avis, si satisfaisants qu'ils permettent de prévoir que ce procédé de fabrication serait supérieur à ceux qui consistent à réduire directement les phosphates au four à arc ou au four à résistance.

Les raisons d'ordre général qui m'ont amené à choisir l'acide métaphosphorique comme matière première sont les suivantes :

Le mélange de phosphate monocalcique et de charbon employé depuis si longtemps est complètement irrationnel au point de vue théorique ; si l'on considère l'équation

$$H^4Ca(PO^4)^2 = Ca(PO^3)^2 + 2H^2O$$
$$2Ca(PO^3)^2 + 5C = 2P + Ca^2P^2O^7 + 5CO$$

on voit que même théoriquement il ne peut y avoir réduction de plus de 50 % du pentoxyde de phosphore présent. Les autres 50 % restent à l'état de pyrophosphate de calcium ou même d'orthophosphate par suite d'une transformation ultérieure, sous forme de scories. Cependant, dans l'arc électrique, Hempel aurait réduit 92,5 % du P^2O^5 contenu dans le mélange, ce qui est loin, à la vérité, de représenter 92,5 % de phosphore pur réellement obtenu.

Il en est tout autrement lorsque l'on mélange de l'acide phosphorique avec du charbon ; théoriquement, la réduction est totale.

$$2H^3PO^4 + 5C = 2P + 3H^2O + 5CO$$

Mais, comme l'indique Hempel, il est industriellement impossible de débarrasser une solution de phosphate monocalcique de l'acide sulfurique en excès et du sulfate de calcium qu'elle renferme. Ces substances étant simultanément réduites donnent lieu à la formation de pyrophosphate de calcium et de sulfures de phosphore qui entraînent des pertes considérables de phosphore. Au contraire, on parvient sans peine à obtenir une solution d'acide phosphorique pratiquement exempte de sulfate de calcium et d'acide sulfurique. L'acide phosphorique brut obtenu par extraction des phosphates avec l'acide sulfurique contient 1 à 2 % de ce dernier acide que l'on neutralise par la chaux en observant les précautions nécessaires. Après clarification, l'acide orthophosphorique concentré et purifié ne renferme plus que 0,1 à 0,3 % de sulfate de calcium et 0,02 à 0,05 d'acide sulfurique libre. Il est facile de comprendre qu'au moyen de la neutralisation par la chaux, les pertes de phosphore par formation de phosphate $HCaPO^4$, CaP^2O^7, etc., peuvent être réduites à une fraction absolument négligeable.

On ne peut songer à réduire l'acide orthophosphorique en raison de sa volatilité ; par suite, on le transforme en acide métaphosphorique que l'on utilise comme matière première :

$$2HPO^3 + 5C = 2P + H^2O + 5CO$$

En plus de ces avantages généraux, l'emploi de l'acide métaphosphorique offre les suivants :

1° La préparation de l'acide métaphosphorique ne nécessite pas l'emploi des cendres d'os assez coûteuses comme point de départ ; on peut se servir des plus mauvaises qualités de phosphates naturels (phosphates belges, par exemple) qui sont beaucoup plus économiques. Par un procédé d'extraction approprié, on peut toujours en extraire un acide phosphorique ne renfermant qu'une faible quantité

---

(1) *Z. angew. Ch.*, **1905**, p. 132

(2) Une idée analogue à la mienne a conduit Arnold Rossel en 1892 à prendre un brevet (D. R. P. 71259) pour la réduction de l'acide métaphosphorique et des métaphosphates alcalins par le zinc, l'aluminium, etc., en vue d'obtenir du phosphore. Ce procédé est basé sur une expérience de laboratoire qui peut sans doute servir d'expérience de cours. Mais son exécution technique se heurterait à des obstacles faciles à prévoir.

d'oxyde de fer et d'alumine, tandis que les dérivés du calcium et l'acide sulfurique peuvent être presque complètement éliminés. Le fer, l'aluminium et le magnésium sont nuisibles au même titre que le calcium, car ils fixent une certaine quantité d'acide phosphorique qui reste dans les scories. Comme l'a montré Wœhler, cette perte peut être diminuée par addition de silice.

2° Comme l'acide métaphosphorique est introduit dans la cornue à l'état sec, on n'a pas à redouter la présence d'humidité nuisible. La quantité d'eau de constitution mise en liberté au cours de la réduction de l'acide métaphosphorique n'est que la moitié de celle qui se forme aux dépens de $H^4Ca(PO^4)^2$ supposé sec, ce qui n'est pas toujours le cas. La possibilité de formation des phosphures d'hydrogène est réduite au minimum. La faible température nécessaire pour la réduction de l'acide métaphosphorique ne semble pas être favorable à la formation d'hydrogène phosphoré solide. Au cours de nos essais nous n'avons jamais obtenu que de très minimes quantités de ce produit et elles n'ont jamais donné lieu à des difficultés de travail.

3° D'après les mesures de températures que nous avons pu effectuer, à l'aide d'instruments défectueux il est vrai, la réduction s'effectue entre 650 et 850° ; elle commence déjà au rouge cerise sombre. Hempel indique 1000-1200° comme température employée pour ses essais.

En ce qui concerne la durée de la réduction, des essais comparatifs ont montré que la réduction de l'acide métaphosphorique s'effectue beaucoup plus rapidement que celle du monophosphate de calcium et ne nécessite que la moitié ou le tiers du temps exigé par cette dernière.

Il est facile de concevoir les avantages résultant de la basse température de réduction et de sa rapidité. La consommation de houille est fortement réduite en même temps que la production des fours est considérablement augmentée et que la durée des cornues se trouve prolongée.

Les essais ont été effectués à l'aide de 150 grammes de masse sèche à chaque fois chauffée dans une cornue en grès de Hesse vernissé. J'ai rarement eu l'occasion d'observer la diffusion des vapeurs de phosphore à travers les parois de la cornue, par contre, il est difficile d'éviter les pertes de phosphore par les joints entre le col de la cornue et l'allonge et entre cette dernière et le flacon de Woulff servant à condenser les vapeurs. Le mastic fournissant les meilleurs résultats est celui que l'on prépare à l'aide d'amiante cardée et de bol gras très fin ; ce mastic doit être maintenu toujours humide.

Le dispositif de condensation se composait d'une batterie de flacons de Woulff remplis d'eau chaude. Je n'ai jamais éprouvé les difficultés décrites par Hempel en ce qui concerne la condensation ; ces difficultés sont attribuables à la température élevée de réduction et à la grande quantité de phosphures d'hydrogène dont elle occasionne la formation. J'ai cherché à faciliter la réduction en aspirant les vapeurs de phosphore au moyen d'une trompe à eau. Bien que ces essais n'aient pas été poursuivis jusqu'à obtention d'un résultat définitif, on peut admettre comme démontré que cette aspiration s'oppose à la tendance que possèdent les vapeurs de phosphore à diffuser à travers les joints ou, peut-être, les parois de la cornue. En outre, on évite l'obstruction de la conduite de condensation, laquelle se produit de temps à autre.

Il est bien entendu qu'il ne saurait être question de produire un vide dans la cornue, ce qui aurait pour effet d'amener l'introduction de l'air et des gaz du foyer dans la cornue et dans l'appareil de condensation. Il s'agit simplement de contrebalancer la pression existant dans la cornue et produite par la présence de l'eau de condensation que les gaz doivent traverser.

En traitant des phosphates naturels belges de mauvaise qualité renfermant 50 % de $Ca^3(PO^4)^2$ et 6 à 7 % d'oxyde de fer et d'alumine, nous avons obtenu un rendement de 80 % de phosphore *purifié* par rapport au phosphore contenu dans l'acide métaphosphorique préparé. Il est certain que ce rendement serait encore plus élevé si l'on traitait des phosphates américains ne renfermant que 2 à 3 % d'oxydes Fe^2O^3, Al^2O^3 et 75 % de $Ca^3(PO^4)^2$.

Le produit de condensation contenant du phosphore amorphe, du phosphure d'hydrogène solide, des sulfures de phosphore, etc., fond facilement à température élevée et laisse une scorie constituée par ces impuretés.

Le rendement de 80 % de phosphore, par rapport à la quantité introduite dans la cornue, était constitué par du phosphore presque blanc purifié à l'acide sulfurique et au bichromate. On a obtenu en outre 6 à 8 % de phosphore amorphe et 3 à 4 % de phosphore contenu dans l'eau de condensation sous forme d'acide phosphorique et provenant soit de la distillation de l'acide H^3PO^4, soit de la combustion du phosphore. Au total, on peut estimer qu'il n'y a que 10 % de l'oxyde P^2O^5 qui puissent être considérés comme perdus. Ceux-ci sont en partie restés dans la scorie sous forme de silico-phosphate irréductible (5 %), en partie perdus sous forme de phosphures d'hydrogène ou d'autres dérivés du phosphore.

Ces résultats sont difficilement conciliables avec ceux de Hempel qui n'a pu obtenir de phosphore en partant de l'acide métaphosphorique chauffé au four électrique, à moins que l'on ne suppose qu'il ait employé cet acide à l'état humide.

Hempel indique qu'il est parvenu, à l'aide du procédé Pelletier, à extraire 92,5 % du phosphore contenu dans la matière première pure préparée à l'aide des cendres d'os. Comme il le spécifie plus loin, ces 92,5 % comprennent le phosphore obtenu sous forme de combinaison telle que les phosphures d'hydrogène, etc. En outre, le phosphore fondu et non purifié contient encore d'autres impuretés : arséniures, sulfures, etc., de telle sorte que cette indication ne permet pas de se rendre compte combien de centièmes d'anhydride P^2O^5 ont été réellement transformés en phosphore blanc pur.

Il ressort cependant des indications de Hempel et des miennes que l'emploi du chauffage par l'électricité très coûteuse n'est nullement nécessaire pour obtenir un rendement élevé. On peut se demander à bon droit si ces méthodes méritent réellement toute l'attention qu'on leur accorde depuis ces derniers temps.

D'après mes calculs, supposant la préparation de l'acide métaphosphorique aux dépens de matières premières très bon marché, le phosphore jaune purifié, fabriqué par ce procédé, reviendrait à environ 2 francs le kilogramme.

Le procédé Readmann, basé sur les indications de Wœhler qui part directement du phosphate tricalcique et qui évite les frais d'extraction, de concentration et de dessiccation, est très séduisant au premier abord. Mais on ne doit pas oublier que dans ce cas la température de réduction est considérablement plus élevée que dans le procédé au phosphate monocalcique pour lequel Hempel indique 1 200 à 1 450°. Par suite les frais de chauffage et la consommation d'énergie sont considérables et l'on doit encore tenir compte de l'usure très rapide des fours et de la consommation d'électrodes. En outre, le rendement est peu satisfaisant.

Il est vrai que Hempel indique que l'on peut éliminer 92 % du phosphore contenu dans la masse par distillation mais il ne précise pas combien l'on a obtenu effectivement de phosphore blanc et pur.

Readmann (*Z. angew. Ch.*, **1891**, p. 654 et **1892**, p. 151) prétend avoir obtenu 72 % du phosphore contenu dans les phosphates naturels de bonne qualité. Cependant, nous croyons pouvoir affirmer que la réduction des phosphates bruts dans l'arc électrique, que ce soit sous l'influence du charbon, de la silice ou d'un mélange des deux, n'a jamais donné de rendement supérieur à 60 % et cela, malgré l'emploi d'énormes quantités d'énergie électrique.

Remarques sur la préparation du phosphore.

Par **M. W. Hempel.**

(*Z. angew. Ch.*, **1905**, p. 402.)

Dans un récent article (*voyez article précédent*), M. Neumann a fait connaître que ses propres expériences relatives à la préparation du phosphore ne semblaient pas corroborer les résultats que j'ai récemment publiés (1) Neumann indique que nous avons chauffé du charbon et du phosphate monocalcique dans l'arc électrique en vue d'obtenir du phosphore. Il n'en est nullement ainsi. Au contraire, nous avons employé au four électrique à résistance, non pas que nous estimions que cette façon de procéder puisse être appliquée industriellement, mais parce que ce mode de chauffage était le seul qui nous permît de contrôler exactement la température de décomposition, comme nous nous le proposions. L'emploi d'un tube de porcelaine chauffé par un fil de platine enroulé sur sa périphérie permet de mesurer la température réalisée avec beaucoup plus d'exactitude qu'on ne saurait le faire dans le cas du chauffage au gaz ou au charbon.

Au sujet de la température nécessaire, Neumann s'exprime comme suit : « D'après les mesures que nous avons pu effectuer à l'aide d'instruments défectueux, il est vrai, la réduction s'effectue entre 650 et 850° ; elle commence déjà au rouge cerise sombre. Hempel indique 1000-1200° comme température employée dans ses essais de réduction.» Nous nous sommes exprimé comme il suit :« La première trace de phosphore apparaît à 740° environ, la distillation proprement dite ne commence que vers 960° et à 1170° elle peut être considérée comme terminée. »

En ce qui concerne la réduction de l'acide métaphosphorique, il n'est pas exact de dire que nous n'avons pu obtenir du phosphore par cette voie. Nous avons écrit ce qui suit : « Ces résultats montrent que nous n'avons pu obtenir qu'une très petite quantité de phosphore pouvant être rassemblé par fusion, tandis qu'il y a eu production d'une quantité considérable d'une masse brune floconneuse. »

Comme Neumann indique qu'il n'a pu obtenir que 80 % du phosphore contenu dans l'acide phosphorique, il y a eu 20 % de perdus sous forme de phosphore amorphe, d'hydrogène phosphoré solide et de sulfures de phosphore ou de corps qu'il désigne ainsi. Cette indication concorde bien avec mon observation relative à la formation d'une quantité considérable de flocons de matière brune.

L'étude de la réduction de l'acide métaphosphorique n'a pas été poursuivie par nous, car nous avons trouvé que le phosphore obtenu par le procédé Wœhler renferme beaucoup moins de ces sous-produits et qu'il peut être purifié avec une très grande facilité. Il est facile à comprendre qu'un mélange de phosphate, de charbon et de sable est parfaitement exempt de soufre et d'arsenic. De plus, la réaction ne commençant que vers 1150°, moment où l'eau mécaniquement mélangée est éliminée depuis longtemps, la formation de phosphure d'hydrogène est impossible en raison de l'absence d'hydrogène.

Les indications de Neumann sont loin de nous avoir convaincu qu'il peut être pratique de préparer de l'acide métaphosphorique à partir des phosphates et de réduire celui-ci par le charbon dans des cornues. Je suis toujours d'avis qu'il est plus économique d'effectuer la réduction dans un four approprié chauffé par l'arc électrique. Cette façon de voir est basée sur le fait bien connu que le chauffage de matières solides dans des cornues donne lieu à un très mauvais rendement calorique. Même s'il était possible de réduire complètement l'acide métaphosphorique aux températures comprises entre 650 et 850°, on devrait employer industriellement des températures beaucoup plus élevées. Il en est de même pour le procédé Pelletier que l'on réalise en grand à des températures bien supérieures à 960-1170°.

D'après les expériences faites par R. Müller dans notre laboratoire, je suis convaincu que l'application du procédé Wœhler à l'aide du chauffage par l'arc électrique, telle qu'elle a été faite par Readmann et autres, constitue actuellement la meilleure méthode de fabrication du phosphore. S'il est vrai que la chaleur produite par l'électricité est beaucoup plus coûteuse que celle que l'on obtient par la combustion de la houille, il n'en est pas moins exact que l'utilisation de la chaleur dans le four électrique est incomparablement plus avantageuse que celle qui s'effectue à travers les parois des cornues.

---

(1) *Z. angew. Ch.*, **1905**, p. 132. *Mon. Scient.*, **1905**, p. 741.

Aussi nous n'en restons pas moins convaincu que le procédé électrique est encore le plus économique, surtout si l'on tient compte du fait que le four électrique peut être facilement construit d'une façon durable, tandis que les cornues s'usent très rapidement.

Comme l'arc électrique permet facilement d'obtenir une température de plusieurs milliers de degrés, le fait que l'acide métaphosphorique peut être réduit à 650-850°, tandis que le procédé Woehler exige 1200 à 1450°, ne possède guère d'importance. Enfin, il ne nous est pas permis de juger jusqu'à quel point les fours électriques actuels sont rationnellement construits ; mais l'indication de Neumann tendant à établir que le rendement du procédé de Wöhler n'est que de 60 % prouverait seulement que ces fours sont mal construits ou mal dirigés.

Condenseur pour l'acide nitrique.

Par **M. V. Skoglund**, de Bayonne (New-Jersey) (1).

Jusqu'à présent dans la fabrication de l'acide nitrique concentré, il a été difficile de condenser les vapeurs chaudes d'acide nitrique par suite de leur action corrosive. Les seules matières qu'on ait, jusqu'à présent, considérées comme pouvant résister à cette action, sont le verre, la poterie et la porcelaine. Mais il serait désirable de les remplacer par une autre matière plus durable et meilleure conductrice, car elles sont très fragiles et conduisent fort mal la chaleur.

Le but de la présente invention est de parvenir à employer le plomb dans le condenseur à acide nitrique. Jusqu'à présent, on a considéré le plomb comme facilement attaquable par l'acide nitrique, car le nitrate de plomb se prépare en dissolvant, à chaud, le plomb dans l'acide nitrique dilué. J'ai découvert que du plomb réellement pur résiste à l'acide nitrique concentré contenant moins de 10 % d'eau, même à l'ébullition. Aussi la présente invention a trait à un condenseur à acide nitrique fait en deux parties. La première partie est de matière vitreuse ou résistant aux acides, telles que verre ou poterie ; et la seconde de plomb pratiquement pur. Par suite de la volatilisation de l'acide nitrique concentré à plus basse température que l'acide faible ou dilué, ce dernier se condensera dans la première partie du condenseur et l'acide concentré contenant moins de 10 % d'eau passera dans la seconde partie du condenseur et se condensera dans cette partie en plomb sans abîmer ce dernier et d'une manière bien plus parfaite que dans les condenseurs employés jusqu'ici, car le plomb est meilleur conducteur que la porcelaine ou la faïence et peut être continué par un tuyau de la longueur désirée sans soudure ni joint, de sorte qu'il n'y a à craindre ni perte d'acide nitrique concentré ni échappement de vapeurs acides par suite de fuite dans le plomb ou dans la seconde portion du condenseur.

Dans la construction de mon appareil, la première partie est faite d'un tuyau ou d'un récipient de la dimension nécessaire soit uni, soit contenant des morceaux de matières inattaquables aux acides sur lesquels coulera l'acide nitrique refroidi. A cette première portion de l'appareil, il y a une entrée et une sortie. La seconde portion est reliée directement à cette première partie et a la forme d'un tuyau de plomb courbé et recourbé de manière à former avantageusement une série de tuyaux horizontaux. En outre, l'eau pour refroidir se déverse sur le tuyau horizontal supérieur, de sorte que la partie la plus froide du condenseur est celle qui est la plus près de la sortie et la partie inférieure du condenseur est maintenue à une température convenable pour pouvoir effectuer la condensation de l'acide faible ou dilué, de telle sorte que seulement l'acide contenant moins de environ 10 % d'eau, passe dans la seconde partie du condenseur qui est en plomb et sur lequel l'acide concentré n'a pas d'action nocive.

Dans les figures, la figure 1 est une élévation du condenseur perfectionné ayant la première partie faite sous forme d'un tuyau de poterie ou de matière vitreuse, et la figure 2 est une vue semblable avec cette première partie du condenseur sous forme de caisse contenant des matières réfractaires aux acides en morceaux.

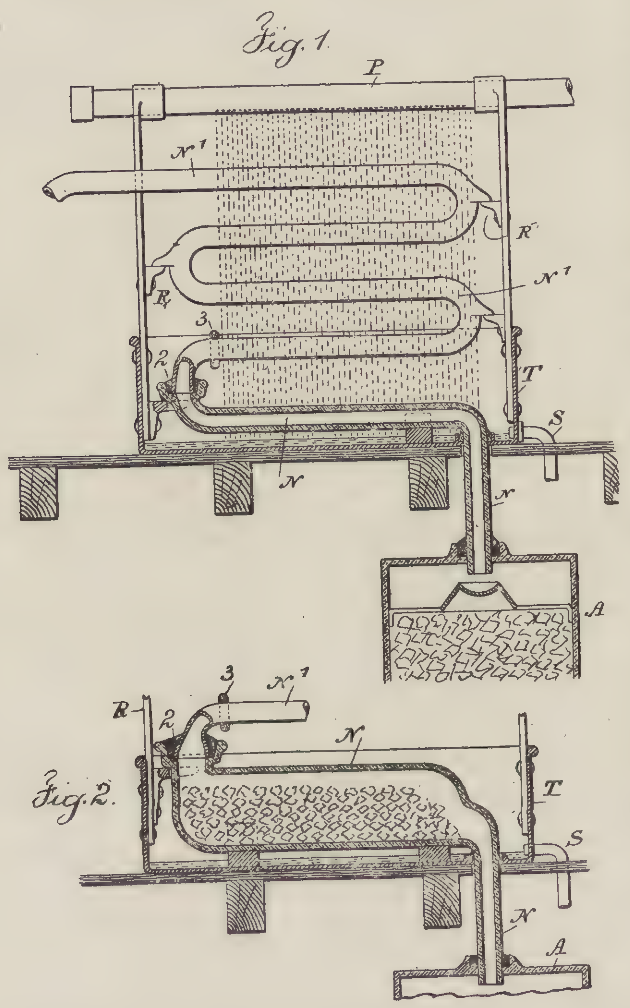
Le tuyau N est relié par son extrémité inférieure à la partie supérieure de la tour A dans laquelle coule l'acide nitrique sur des matières vitreuses et d'où les vapeurs s'échappent par ce même tuyau N, et sont condensées et retournées ainsi à la tour. Un condenseur de cet aspect général est décrit et réclamé par moi dans mon brevet 591087, accordé le 5 octobre 1897. Ce tuyau N forme, dans la figure 1, la première partie du condenseur et doit être de verre, de porcelaine, de poterie ou de toute autre matière semblable et le tuyau N^1 est relié à la partie supérieure du tuyau N en formant ensuite une série verticale de tuyaux horizontaux qui sont convenablement supportés comme en R et le joint entre la première et la seconde partie du condenseur en 2 est rendu imperméable par une matière inattaquable aux acides. L'eau pour refroidir est formée par une auge ou un tuyau P percé de trous, de sorte que l'eau coule sur la rangée verticale de tuyaux, les maintenant à une température convenable pour la condensation des vapeurs acides ; ensuite les vapeurs acides non condensées peuvent se rendre dans un récipient à cet effet, en sortant de la partie supérieure de N^1.

Le dessin représenté dans la figure 2 est semblable à celui de la figure 1 sauf que la première partie du condenseur est plus grande et est représentée contenant des morceaux de matières réfractaires aux acides, de manière à présenter une plus grande surface de condensation à l'acide nitrique. Les dimen-

---

(1) Description faisant partie du brevet américain n° 603402, daté du 3 mai 1898, demande enregistrée le 19 octobre 1897, n° de série 655656 (pas de modèle fourni).

sions et la température des parties doivent être telles que, dans la première, l'acide nitrique se concentrera et ne laissera passer dans la seconde partie que des vapeurs acides ne contenant pas plus de 10 % d'eau et, en conséquence, un acide plus concentré se condensera dans cette seconde partie du condenseur. En outre, on peut prolonger, autant qu'on le désire, cette seconde partie, de telle sorte qu'aucune vapeur utile ne sorte et le plomb qui forme cette partie ne sera nullement attaqué par cet acide qui retournera dans la première partie où, étant complètement refroidi, il aidera à condenser les vapeurs humides et acides venant de la colonne ou tour A.



Par ce perfectionnement, le condenseur devient durable, facile à construire et à maintenir en ordre de marche, étant donné qu'il n'y a qu'un joint qui est entre la première et la deuxième portion du condenseur. L'eau de réfrigération peut être recueillie dans un baquet T et s'échapper par un tuyau S. On peut ajouter un anneau en 3 sur le tuyau N^1 pour empêcher l'eau de réfrigération de couler le long du tuyau N^1 et de tomber sur le susdit joint.

Revendication. — 1° Un condenseur pour acide nitrique ayant une première partie en matière inattaquable aux acides, telles que verre ou poterie qui ne sont pas abîmés par l'acide faible, et une seconde partie directement reliée à la première, composée de plomb, et muni de moyens pour refroidir l'extérieur du condenseur, ainsi qu'il vient d'être exposé ;

2° Un condenseur pour acide nitrique ayant une première partie en matière inattaquable aux acides telles que verre ou poterie qui ne sont pas abîmés par l'acide faible et une seconde partie directement reliée à la première et composée d'un tuyau de plomb courbé de façon à former une rangée verticale de tuyaux horizontaux et d'un réservoir à eau au-dessus du condenseur pour permettre à l'eau de refroidissement de couler goutte à goutte sur la rangée verticale de tuyaux horizontaux, ainsi qu'il vient d'être exposé.

Appareil pour fabriquer des acides.

Par **M. V. Skoglund**, de Bayonne (New-Jersey) (1).

Dans la fabrication des acides, surtout pour l'acide sulfurique, il a toujours été difficile d'obtenir une matière bon marché et sur laquelle on puisse compter pour résister à l'action corrosive de l'acide chaud, dans le courant de la fabrication ou de la concentration ; et les tours qui ont été employées ont demandé fréquemment à être doublées et garnies de nouveau. En outre, la qualité de l'acide est diminuée par les matières servant à garnir et à doubler les tours.

Les tours pour la fabrication de l'acide sulfurique sont quelquefois désignées sous le nom de « tours de Glover », de « tours de Gay-Lussac », ou « tours de concentration » et le présent perfectionnement est applicable à chacune de ces tours ou à n'importe quel appareil semblable pour la fabrication des acides.

On a fréquemment employé le quartz pour garnir les tours ; mais on a habituellement fait le dou-

---

(1) Description faisant partie du brevet américain n° 640037, daté du 26 décembre 1899, demande enregistrée le 21 décembre 1898, n° de série 699944 (pas de modèle fourni).

blage avec des briques, soi-disant inattaquable aux acides, car on ne peut couper les morceaux de quartz avec assez de régularité, et, d'un autre côté, les autres matières employées n'ont pas résisté aux acides qui les ont désagrégées.

L'objet de l'invention présente a pour but de rendre inattaquable aux acides la tour ou les autres appareils qui sont exposés à l'action corrosive des acides pendant leur fabrication ou leur concentration. J'ai reconnu qu'on obtient un enduit résistant parfaitement aux acides, en mélangeant une solution de silicate de soude ou de potasse avec des substances minérales inattaquables aux acides, telles que du quartz broyé. Ce mélange ayant été séché à fond, puis traité par un acide — l'acide sulfurique, par exemple — résiste également à l'eau bouillante et à l'acide chaud et ne se désagrège pas. Une fois que ce mélange a été traité par un acide, la plus grande partie de l'alcali se dissout dans l'acide et le résidu est une masse cohérente ayant la propriété de résister aux acides. J'ai reconnu que le quartz broyé finement, le sable de mer ou le gravier, qui est de la silice presque pure, ou des morceaux de quartz cassé, ont les propriétés requises et sont, en même temps, bon marché et faciles à travailler. Le rapport de matières réfractaires aux acides, au silicate de soude ou de potasse variera suivant la place où il devra être employé. Par exemple, pour plâtrer une surface verticale, la densité de la solution de silicate de soude devra être plus forte que pour les joints d'une couche de briques horizontale. Dans ce dernier cas, le plâtre doit être moins épais pour bien remplir les interstices.

On peut employer ce procédé quelle que soit la dimension, forme ou construction de la tour ou appareil quelconque. Là où il y a un récipient en bas et une cloison de plomb construite de la manière habituelle, le fond du récipient est recouvert d'une couche de briques noyées dans le plâtre en question. On recouvre les briques d'une couche de ce plâtre d'environ un demi-inche (12,5 mm.) d'épaisseur et pour rendre le plâtre suffisamment dur, il est avantageux de lui ajouter du gravier. Le doublage est appliqué comme d'habitude avec cette différence que les briques sont noyées dans le susdit plâtre. Il est même avantageux de tremper les briques dans ce plâtre avant de les mettre en place. S'il y a des voûtes ou d'autres constructions, on place les briques comme d'habitude en employant le susdit plâtre dont on se sert pour recouvrir d'une couche d'un demi-inche d'épaisseur toutes les parties exposées aux vapeurs. Une fois que ceci a été fait, on allume du feu dans la tour elle-même pour sécher aussi parfaitement que possible, puis des morceaux de quartz ou de matières semblables qui sont réfractaires aux acides sont employés pour garnir la tour et la remplir et si des corps ou matières introduites n'étaient pas absolument inattaquables par les acides, on les tremperait d'abord dans le plâtre susdit.

Une fois la tour arrangée ainsi que nous venons de le dire, on doit l'arroser avec de l'acide qui, se combinant avec le silicate de soude, rend le plâtre acide et inattaquable par l'eau et ce plâtre ne se fendille pas aux joints du doublage, étant donné que l'adhésion des briques et de la couche est intime et forme une seule masse solide.

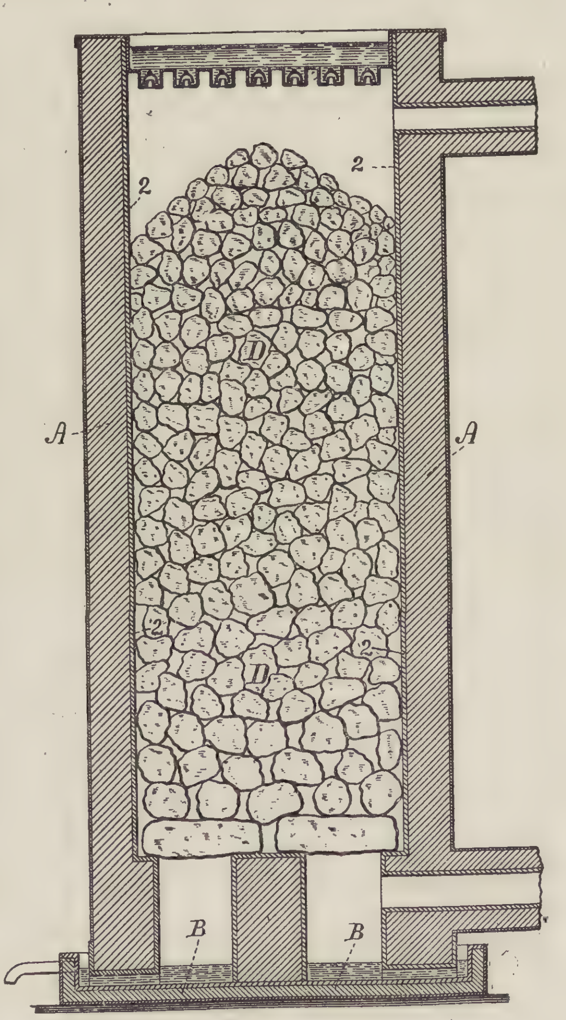


Fig. 1.

Dans la figure, j'ai présenté une section verticale de tour à acide sulfurique avec le revêtement de plâtre susdit en 2,2. Les briques A forment le doublage et les briques B du bas peuvent être noyées dans ce plâtre ainsi que revêtues d'une couche sur leurs faces internes. La lettre D indique les matières, telles que le quartz, qui garnissent la tour.

Grâce à ce plâtre perfectionné, le doublage de briques peut être moins épais et même, dans certains cas, complètement supprimé et le revêtement de ce plâtre directement posé sur les parois de la tour.

Revendication. — Un appareil à fabriquer des acides consistant en une tour ou chambre avec une ouverture pour l'admission des vapeurs acides, cette tour étant construite en maçonnerie recouverte intérieurement d'une couche de matière réfractaire aux acides et de silicate de potasse ou de soude et traités par un acide pour enlever effectivement à la silice toute matière alcaline ainsi qu'il vient d'être indiqué.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Le titrage de l'acide fluorhydrique et de l'acide hydrofluosilicique

Par **M. J. Katz**

(*Chemiker-Zeitung*, p. 356, **1904**.)

On peut déterminer le titre des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique soit gravimétriquement, en le pesant à l'état de sel de chaux, soit par une mesure de poids spécifique, soit encore par titrage avec un alcali.

La méthode gravimétrique donne les résultats les plus exacts ; ils peuvent être contrôlés en transformant le fluorure de calcium en sulfate, mais le procédé est plus ennuyeux et plus long que les deux autres.

On détermine le poids spécifique en employant un picnomètre ou un aréomètre qui soit inattaquable à l'acide fluorhydrique, l'opération est très simple et très rapide ; elle est pratiquée couramment dans les fabriques pour le contrôle de l'acide produit. Mais les appareils, en raison de leur usage restreint, sont difficiles à se procurer et de prix élevé. Dans les laboratoires on préfère donc généralement la troisième méthode. Le titrage de l'acide fluorhydrique pur, à la soude ou à la baryte normale, ne présente aucune difficulté, on emploie la phénolphtaléine et le virage est très net en raison de la dissociation de l'acide. Mais il en est autrement lorsqu'on a à doser l'acide technique qui renferme toujours comme impuretés des quantités qui ne sont point à négliger d'acide hydrofluosilicique. Quand on titre cet acide avec un alcali quelconque on obtient, vers la fin du dosage, une coloration rose très nette qui disparaît au bout de quelque temps. Si la quantité d'acide hydrofluosilicique est notable, cela peut se répéter plusieurs fois, de sorte qu'on consomme plusieurs centimètres cubes d'alcali entre la première apparition d'une coloration et la teinte finale stable. En opérant à chaud on active l'opération, mais il subsiste toujours un doute sur le point final.

Ce phénomène, comme le montrent les essais qui suivent, est dû uniquement à la présence de l'acide hydrofluosilicique. En opérant sur un mélange en proportions connues d'acides fluorhydrique et hydrofluosilicique pur, on a pu constater, comme il fallait s'y attendre, que la teinte rose ne devient définitive que lorsque tout l'acide fluorhydrique est saturé et lorsqu'en plus on a employé 6 molécules de potasse (KOH) par molécule H^2Fl^6Si, c'est-à-dire lorsqu'on a formé 6 molécules d'acide fluorhydrique par molécule d'acide hydrofluosilicique.

En présence de la plus faible trace d'alcali, l'acide hydrofluosilicique et les hydrofluosilicates fraîchement précipités ou encore dissous sont décomposés en acide silicique gélatineux et en fluorure. C'est ainsi que dans le dosage de l'acide fluorhydrique, on ne titre pas seulement l'acide utile dans la plupart des applications, telle que la gravure du verre, mais aussi l'acide hydrofluosilicique dont l'action dissolvante sur le verre est nulle et cela de telle sorte que pour 1 $^0/_0$ d'acide hydrofluosilicique on compte en trop 0,833 $^0/_0$ d'acide fluorhydrique.

Ceci établi, je me suis proposé d'établir une méthode dans laquelle l'acide hydrofluosilicique ne soit pas décomposé en silice et fluorure de telle sorte qu'il ne fonctionne que comme acide bibasique. En comparant ce dosage avec le dosage où il est hexavalent, on devait pouvoir déterminer la proportion d'acide hydrofluosilicique. Ma première idée fut d'employer des bases suffisamment faibles pour que, pour une stabilité suffisante de la coloration de virage de l'indicateur, seuls deux ions H fussent saturés. Mais en employant l'eau de baryte au lieu de soude ou de potasse on ne put constater une différence suffisante entre la vitesse de saturation de ces deux ions et celle de décomposition en fluorure et silice. Il en est de même pour l'ammoniaque et aussi pour la brucine.

Enfin je pus constater que l'aniline et la pyridine forment bien des hydrofluosilicates sans provoquer de décomposition ultérieure. Mais il me fallut vite abandonner l'aniline en raison de sa faible solubilité dans l'eau et du peu de stabilité des solutions ainsi obtenues. Par contre on peut préparer une dissolution aqueuse de pyridine suffisamment concentrée et stable. Le seul indicateur approprié à ce titrage est le diméthylamidoazobenzène, son dérivé sulfonique, le méthylorange, donne un virage moins net. J'ai essayé, parmi les indicateurs les plus connus, l'iodéosine, la fluorescéine, la galléine, la cyanime, le rouge Congo, l'acide rosolique, l'alizarine et le luteol ; mais aucun de ces composés ne donne un virage net et indubitable avec la pyridine.

Pour les essais de titrage, on employait une solution diluée d'acide hydrofluosilicique pur de Merck, on déterminait sa teneur en ajoutant un excès de potasse normale à chaud et en contretitrant à l'acide chlorhydrique ; l'indicateur employé était la phénolphtaléine. En faisant bouillir 5 minutes, 25 centimètres cubes d'acide hydrofluosilicique avec 20,7 c. m. de potasse demi-normale, on employait, au contre-titrage, 1,76 c. c. d'acide demi-normal. Les 25 centimètres cubes de solution acide renfermaient donc 0,220 gr. d'acide hydrofluosilicique.

On traita de même 25 centimètres cubes de solution acide avec une solution demi-normale de pyridine et on contretitra à l'acide chlorhydrique en employant le diméthylamidoazobenzène (que nous appellerons, pour abréger, azobenzène) comme indicateur. Plusieurs mesures concordantes donnèrent 5,78 5,83 c. m. de pyridine, ce qui correspond à 0,208-0,210 gr. d'acide hydrofluosilicique. On trouva donc toujours 0,012-0,010 gr. d'acide en moins, soit 5,4-4,5 $^0/_0$, ce qui n'est pas énorme si l'on tient

compte de la difficulté qu'il y a à opérer avec une base aussi faible que la pyridine demi-normale. Mais en titrant directement, en ajoutant l'azobenzène à l'acide hydrofluosilicique, on trouva 0,214-0,218 gr. H^2SiFl^6.

Ces expériences, contrôlées par nombre d'autres essais, montrent que la pyridine en solution aqueuse ne sature que deux valences de l'acide hydrofluosilicique, qu'un excès de base ne décompose pas l'acide et que le virage de l'indicateur est suffisamment net. On essaya donc de doser l'acide fluorhydrique dans les mêmes conditions. On fut malheureusement obligé de constater que la méthode ne s'applique pas à ce cas. Quand on ajoute à de l'acide fluorhydrique additionné d'azobenzène de la pyridine, on voit la coloration rouge disparaître rapidement pour faire place à une teinte orange sombre indéterminée. Le titrage à la soude donne le même résultat. On ne change rien à la réaction en ajoutant à l'acide du chlorure de potassium ou de sodium. L'addition du chlorure alcalino-terreux retarde l'apparition de la teinte orange par suite de la précipitation des fluorures insolubles correspondants, mais il reste toujours en solution assez d'acide fluorhydrique pour que la teinte orange se produise trop tôt et pour que le virage soit indécis. C'est ce que montrent les expériences rapportées ci-après. On employait de l'acide fluorhydrique de Merck, exempt de silice, dilué avec de l'eau et que l'on conservait dans un flacon en gutta-percha. On se servait d'une pipette de 8,5 c. c. de contenance, recouverte intérieurement et extérieurement d'une mince couche de paraffine; on effectuait les titrages soit dans une capsule de platine, soit dans un verre à précipités recouvert de paraffine. On sursaturait l'acide de carbonate de soude, on portait à l'ébullition, puis on ajoutait du chlorure de calcium jusqu'à précipitation complète. Après refroidissement, on laissait refroidir 24 heures, on filtrait alors le précipité (mélange de $CaFl^2$ et de $CaCO^3$), on lavait à l'eau et calcinait légèrement. On reprenait au bain-marie avec 10 centimètres cubes d'acide acétique, on évaporait à sec, lavait à l'eau acidulée d'acide acétique, filtrait, calcinait et pesait. On obtint ainsi 0,6020 gr. $CaFl^2$, correspondant à 0,3087 gr. HFl dans 8,5 c. m., ou à 3,632 gr. HFl dans 100 centimètres cubes. Le titrage à la soude, avec la phénolphtaléine comme indicateur, donna 3,647 gr. HFl par 100 centimètres cubes; la moyenne de ces deux chiffres est 3,640. Quand on titrait à la soude et à l'azobenzène 8,5 c. c. de cet acide, la coloration rouge disparaissait déjà pour 5 centimètres cubes de soude double normale ; en ajoutant 5 centimètres cubes de chlorure de potassium double normal, il fallait 6-7 centimètres cubes de soude ; en ajoutant un excès de chlorure de baryum ; il fallait 7,45 c. c. de soude, ce qui correspond à 0,298 gr. HFl au lieu de 0,310 gr. Dans tous les cas on obtient donc un résultat trop faible en employant l'azobenzène comme indicateur.

En présence de ces faits, j'essayais d'insolubiliser d'une façon convenable l'acide hydrofluosilicique afin de le soustraire à l'action destructive de l'alcali, et cela avec un bon résultat. On sait qu'on peut doser gravimétriquement l'acide hydrofluosilicique en le précipitant, en solution alcoolique diluée, par un sel de potassium. Tout d'abord on détermina la teneur de l'acide hydrofluosilicique employé au moyen de plusieurs procédés.

1° Le poids spécifique de cet acide était de 1,0616, ce qui, d'après les données de Stolba, correspond à 0,791 gr. H^2SiFl^6 par 10 centimètres cubes.

2° On titra l'acide à la pyridine et à l'azobenzène, on obtint ainsi 0,792-0,806 gr. H^2SiFl^6 par 10 centimètres cubes.

3° Par titrage à la soude et à la phénolphtaléine à l'ébullition on trouva 0,806 gr.

4° On neutralisa à la pyridine 10 centimètres cubes d'acide, on ajouta un excès de chlorure de potassium et de l'alcool jusqu'à teneur du liquide de 45 $^0/_0$. On laissa déposer, filtra, lava avec de l'alcool à 45 $^0/_0$ et sécha. On obtint ainsi 1,2161 gr. K^2SiFl^6 équivalant à 0,796 gr. HCl.

D'après ces déterminations, l'acide renfermait 0,800 gr. H^2Fl^6Si par 10 centimètres cubes. En ajoutant à 5 centimètres cubes de cet acide, 5 centimètres cubes de chlorure de potassium double normal et trois gouttes de phénolphtaléine ou une goutte d'azobenzène, il fallait 2,8 c. c. de potasse double normale pour produire le virage, mais celui-ci rétrogradait au bout d'une demi-minute environ ; c'est la quantité théorique nécessaire. Sans addition de chlorure de potassium, il fallait plus de 5 centimètres cubes de potasse double normale pour obtenir un virage un peu stable. Mais en ajoutant à 5 centimètres cubes d'acide hydrofluosilicique (avec ou sans addition de chlorure de potassium) trois gouttes de phénolphtaléine et 15 centimètres cubes d'alcool à 90°, on obtenait une coloration rouge persistante par addition de 2,8 c. c. de potasse double normale. Cet essai fut répété sur d'autres quantités d'acide hydrofluosilicique avec ou sans chlorure de potassium, mais toujours de telle sorte que le liquide final renfermât 40-50 $^0/_0$ d'alcool, et les résultats furent aussi bons. Il résulte de ces expériences qu'en solution alcoolique, la potasse ne sature que deux valences de l'acide hydrofluosilicique, que le point final de la réaction est facile à saisir et que, en raison de la faible solubilité du fluosilicate de potassium, un excès d'alcali ne décompose pas ce sel. Tout autre acide ajouté à l'acide hydrofluosilicique ne gêne en rien le titrage, comme le montrent les chiffres suivants :

3 cm^3 H^2SiFl^6	(= 1,7 cm^3 KOH 2 N)	+ 10	cm^3 HCl 2 N	+ 25 cm^3 alcool	nécessiteront	11,7	cm^3 KOH 2 N
3 »	»	+ 12	» H^2SO^4	»	»	13,7	»
3 »	»	+ 4,1	» $HAzO^3$	»	»	5,8	»
3 »	»	+ 14,5	» CH^3COOH	»	»	16,2	»

On pouvait donc espérer titrer dans les mêmes conditions un mélange d'acides hydrofluosilicique et fluorhydrique. Mais on put constater que la présence de ce dernier compliquait un peu le phénomène. Dans ce cas, en effet, on consomme encore moins de potasse qu'il n'en faudrait d'après la quantité d'acide hydrofluosilicique. Nous expliquons facilement ce fait en disant que la fluosilicate entraîne, à l'état d'acide de cristallisation (analogue à l'eau de cristallisation d'autres sels), une certaine quantité d'acide fluorhydrique qui échappe ainsi au titrage. La présence d'acide fluorhydrique de cristallisation n'a rien d'extraordinaire, elle a été observée, à part le fluosilicate, chez les sels les plus divers

Numéros	H^2SiF^6	H^2SiF^6	HF	HF	KOH binormale			Déficit en HFl	H^2SiR^6	HFl existant	HFl déficit	Rapport H^2Fl^6Si manquant :	0/0 HFl on trouve :	KOH		1 centimètre cube KOH manquant
					théorique	consommé	déficit							A l'ébullition	Déchet par addition d'alcool	
	centimètres cubes	grammes	centimètres cubes	grammes	centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes	grammes	milli-molécules	milli-molécules	milli-molécules	HF molécules	H^2SiF^6	centimètres cubes		grammes
1	1	0,060	25,5	1,071	27,22	27,00	0,22	0,0088	0,42	53,55	0,44	1 : 0,96	6,61	28,05	1,05	0,0571
2	2	0,120	25,5	1,071	27,63	27,27	0,36	0,0144	0,83	53,55	0,72	1 : 1,15	11,2	29,30	2,03	0,0592
3	3	0,180	25,5	1,071	28,05	27,52	0,53	0.0212	1,25	53,55	1,06	1 : 1,18	16,8	30,55	4,03	0,0594
4	4	0,240	25,5	1,071	28,47	27,80	0,67	0,0268	1,67	53,55	1,34	1 : 1,25	22,4	31,80	4,00	0,0600
5	5	0,300	25,5	1,071	28,88	28,10	0,78	0,0312	2,08	53,55	1,56	1 : 1,33	28,0	33,05	4,95	0,0605
6	2	0,360	25,5	1,071	29,31	28,38	0,93	0,0372	2,51	53,55	1.86	1 : 1,35	32,8	34,30	5,92	0,0608
7	7	0,420	25,5	1,071	29,73	28,68	1,05	0,0420	2,93	53,55	2.10	1 : 1,40	39,2	35,55	6,87	0,0611
8	8	0,480	25,5	1,071	30,15	29,00	1,15	0,0460	3,35	53.55	2,30	1 : 1,46	44,8	36,80	7,80	0,0615
9	9	0,540	25,5	1,071	30,56	39,28	1,28	0,0512	3,76	53,55	2,56	1 : 1,47	50,4	38,05	8,77	0,0615
10	10	0,600	25,5	1,071	30,97	29,56	1,41	0,0564	4,17	53,55	2,82	1 : 1,48	56,0	39.30	9,74	0,0615
11	15	0,900	25,5	1.071	33,04	30,93	2,11	0,0844	6,24	53,55	4,22	1 : 1,48	83,9	45,55	14,62	0,0617
12	22,5	1,350	25,5	1,071	36,18	33,00	3,18	0,1272	9,38	53,55	6,36	1 : 1,48	126,0	54,93	21,93	0,0617
13	25,0	1,500	25,5	1,071	37,22	33.70	3,52	0,1408	10,42	53,55	7,04	1 : 1,49	140,0	58,05	24,35	0,0617
14	4,0	0,240	17,0	0,714	19,52	18,95	0,57	0,0228	1,67	35,7	1,14	1 : 1,47	33,6	22,85	3,90	0,0615
15	5,0	0,300	17,0	0,714	19,93	19,22	0,71	0,0284	2,08	35,7	1,42	1 : 1,47	42,0	24,10	4,88	0,0615
16	8,0	0,480	17,0	0,714	21,20	20,05	1,15	0,0460	3,35	35,7	2 30	1 : 1,46	67,1	27,85	7,80	0,0615
17	10,0	0,600	17,0	0,714	22,02	20,62	1,40	0,0560	4,17	35,7	2,80	1 : 1,49	83,9	30,85	9,73	0,0617
18	—	—	17,0	0,714	17,85	17,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	25,5	1,071	26,8	26,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	10	0,600	—	—	4,17	4,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	10	0,600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,50	5,33	0,0720

(phosphates, oxalates, sulfates, etc.) comme l'a montré B. von Weinland. Dans le tableau ci-dessous on a consigné le déficit en potasse calculé en acide fluorhydrique de cristallisation. On constate que lorsque l'on a 6 et moins d'acide hydrofluosilicique pour 100 d'acide fluorhydrique, une molécule de fluosilicate fixe environ une molécule d'acide fluorhydrique de cristallisation. Jusqu'à 40-45 d'acide hydrofluosilicique pour 100 d'acide fluorhydrique, la quantité d'acide fluorhydrique fixée décroît régulièrement, de sorte enfin que 3 molécules de fluosilicate ne fixent que 2 molécules d'acide. Pour des quantités croissantes d'acide hydrofluosilicique, cette proportion reste constante. Il faut donc tenir compte de ces faits quand on dose l'acide hydrofluosilicique dans un mélange quelconque. Car, suivant le rapport des deux acides, ou, ce qui revient au même, suivant le rapport des quantités d'alcali consommé en solution aqueuse à chaud et en solution alcoolique à froid, 1 centimètre cube de la différence de ces quantités correspond à 0,0571 à 0,0617 gr. d'acide hydrofluosilicique.

En tenant compte de tous ces phénomènes, on peut maintenant donner un procédé de dosage volumétrique des acides hydrofluosilicique et fluorhydrique dans l'acide fluorhydrique du commerce.

On commence par diluer l'acide avec dix fois environ son poids d'eau, de façon qu'il renferme 3-6 % d'acide. On en pèse 10 grammes dans une capsule de platine, on ajoute trois gouttes de phénolphtaléine et on titre à l'ébullition avec de la potasse, ou mieux de la soude double normale. En multipliant le nombre de centimètres cubes employés par 0,004 on obtient l'acide fluorhydrique total. On verse alors un nouvel échantillon de 10 grammes d'acide dans un verre à précipités recouvert de paraffine, on ajoute 100 centimètres cubes d'alcool à 60 %, trois gouttes de phénolphtaléine et on titre à la potasse double normale. On soustrait le résultat de ce titrage de celui de la première. Il faut alors tenir compte du rapport de cette différence au premier résultat. Si ce rapport est inférieur à 0,05, on multiplie la différence par 0,0576, s'il est compris entre 0,05 et 0,10 par 0,0580-0,0595, entre 0,10 et 0,20 par 0,0600-0,610, s'il est supérieur à 0,20, on multiplie par 0,0617. Après avoir ainsi calculé la quantité d'acide hydrofluosilicique contenue dans 10 grammes d'acide, on trouve, en la multipliant par 0,833, la quantité d'acide fluorhydrique à soustraire du résultat du premier titrage, pour trouver la quantité d'acide fluorhydrique libre contenu dans 10 grammes d'acide. Le calcul de l'acide hydrofluosilicique repose sur le fait qu'il fonctionne comme hexavalent dans le premier titrage et comme bivalent dans la seconde. Mais en même temps (essai n° 1), 1 molécule H^2SiFl^6 soustrait à l'action de la base 1 molécule HFl, de sorte qu'en tout cinq valences disparaissent. Dans les essais 8-17 3 molécules H^2SiH^6 soustrayent encore 2 molécules HFl à l'action de la base. Les valeurs intermédiaires sont à interpoler, mais la différence entre les deux facteurs extrêmes est assez faible pour que les erreurs d'interpolation n'aient pas d'influence sur le dosage d'un acide commercial.

Pour un acide de bonne qualité, le rapport de la différence des deux titrages au premier ne dépasse pas 0,06 de sorte qu'en pratique, seul le facteur 0,0576 intervient.

Si l'on ne possède pas de grande capsule de platine on peut titrer à la soude à froid en présence de chlorure de calcium, opération qui s'effectue rapidement et nettement dans un verre à précipités recouvert de paraffine. Cela provient de ce que le fluorure de calcium est beaucoup plus insoluble que le fluosilicate, de sorte que lors de la décomposition du fluosilicate les quantités de fluorure, au fur et à mesure de leur formation, sont éliminées à l'état de sel insoluble, ce qui facilite la transformation de l'acide hydrofluosilicique en acide fluorhydrique.

Détermination du phosphore dans le carbure de calcium

Par **M. H. Lidholm**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 1452.)

Jusqu'ici on a déterminé usuellement les impuretés du carbure de calcium en analysant l'acétylène obtenu par l'action de l'eau sur le carbure. C'est ainsi que Lunge et Ledercrentz (*Zeits. ang. Chem.*, **1897**, 650), oxydent par l'hypochlorite, le phosphore de l'acétylène produit dans un appareil à chute d'eau et le précipitent ensuite comme acide phosphorique par la méthode ordinaire. Eitner et Keppeler (*Journ. f. Gasbeleucht*, **1901**, 549) ont montré que cette méthode ne donne pas des résultats exacts parce que l'acétylène renferme des combinaisons organiques du phosphore qui ne sont pas oxydées par l'hypochlorite. En conséquence, ils combinent l'acétylène et recueillent les produits de combustion. Caro (*Handb. f. Acetylen*, **1904**, p. 243) opère de la même façon.

Ce dernier procédé donne exactement, il est vrai, la teneur en phosphore de l'*acétylène* mais ne peut être employé tel quel à la détermination du phosphore du *carbure*. C'est que l'on ne peut dégager suffisamment régulièrement l'acétylène pour le brûler sans régulateur ou sans gazomètre lorsqu'on traite le carbure par de l'eau ou par une solution saline. A moins d'employer du mercure, ce qui présente divers inconvénients, le liquide du gazomètre dissout alors une partie des impuretés du gaz Aussi Gall a-t-il proposé, au congrès de chimie appliquée, à Berlin, en 1903, une autre méthode. Il fond le carbure avec du salpêtre pour oxyder les phosphures en acide phosphorique qu'il dose ensuite par le procédé ordinaire.

J'ai donc essayé la méthode de Gall. Or, il se produit un dégagement considérable d'acide carbonique qui chasse toute la masse hors du creuset. On peut remédier à cet inconvénient en employant des récipients suffisamment grands ; mais il n'est pas possible de décomposer totalement le carbure pulvérisé par le salpêtre. Après fusion, la masse traitée par l'eau dégage beaucoup d'acétylène. On pouvait en conclure que l'oxydation du phosphore non plus n'était pas totale.

Je cherchais donc, à l'aide d'alcool, à dégager l'acétylène d'une façon assez régulière pour qu'on pût alimenter directement un brûleur. On chasse les dernières traces d'acétylène et de composés phosphorés par un courant d'hydrogène.

J'emploie un ballon de 500 centimètres cubes de capacité, à large col, muni d'un bouchon à trois trous. L'un de ceux-ci est relié à un appareil producteur d'hydrogène, l'autre sert à placer un réfrigérant ascendant, le troisième un entonnoir à robinet. Au moyen d'un tube de caoutchouc, l'extrémité supérieure du réfrigérant est reliée avec un brûleur ordinaire dont l'ouverture est assez faible pour que la flamme d'acétylène ne charbonne pas. Au-dessus du brûleur est placée une cloche en verre ouverte par le bas, longue de 32 centimètres, large de 5, qui se continue en haut par un tube de 5 millimètres de diamètre, le tube est relié à un flacon laveur convenable dont l'autre tubulure est en communication avec une bonne trompe à eau.

On effectue l'analyse de la façon suivante : on pèse dans un creuset environ 10 grammes de carbure pulvérisé, on place ce creuset dans le ballon et on monte l'appareil comme nous venons de le décrire. On fait alors passer un bon courant d'hydrogène pour chasser tout l'air de l'appareil, on allume le brûleur et l'on met la trompe en marche.

Par l'entonnoir à robinet on fait alors couler goutte à goutte sur le carbure 30 centimètres cubes environ d'alcool, puis, avec précaution, la même quantité d'eau. Le carbure se décompose et l'acétylène vient brûler dans le bec. L'hydrogène phosphoré et les combinaisons organiques se déposent en grande partie, à l'état d'acide phosphorique sur les parois de la cloche et ce qui en reste est retenu dans le flacon laveur. Une fois le dégagement gazeux terminé, on ajoute de l'acide chlorhydrique dans le ballon pour dissoudre la chaux et l'on porte le liquide à l'ébullition. Après que la flamme a brûlé 10 minutes environ après être devenue non éclairante, on arrête le courant d'hydrogène. On lave la cloche et le tube qui la réunit au laveur et le laveur avec de l'ammoniaque chaude, on filtre le liquide pour en séparer la silice et on dose l'acide phosphorique par le procédé usuel.

Voici quelques résultats obtenus.

Echantillons de carbure	Analyse	Teneur en phosphore %
1.	1	0,030
	2	0,028
2.	1	0,036
	2	0,033
3.	1	0,029
	2	0,029
	3	0,028

On voit que la méthode est précise.

L'addition d'acide chlorhydrique a pour but d'éviter que, lorsqu'on porte le liquide à l'ébullition, le dépôt de chaux ne risque pas de faire sauter le ballon. Cette addition n'a aucune influence sur le résultat, c'est ainsi que l'analyse 1 de l'échantillon 3 est faite sans acide et les analyses 2 et 3 avec acide. Il en résulte que le carbure ne renferme pas de phosphures non décomposables par l'eau.

Dosage des halogènes dans les sels halogénés de mercure.

Par **M. T. Fischer.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIX, p. 361.)

Le dosage du brome dans les oxybromures de mercure, décrits par moi et v. Wartenberg (1), a présenté beaucoup de difficultés, car le dosage de cet élément par le procédé ordinaire, c'est-à-dire par précipitation avec le nitrate d'argent, est inapplicable en présence de mercure. La précipitation préalable du mercure par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium est onéreuse, par suite de l'élimination ultérieure de l'excès du précipitant ; elle donne, en outre, des résultats inexacts. Le dosage du chlore et de l'iode dans les combinaisons de mercure présente des difficultés semblables, ce qui m'a fait abandonner les recherches exactes sur les combinaisons des sels halogénés de mercure et de sélénio-cyanure de potassium (2). J'ai essayé d'imaginer un procédé de dosage titrimétrique du chlore et du brome, en soumettant les sels halogénés de mercure et d'argent à la distillation, dans l'appareil de Bunsen, avec l'acide sulfurique, en présence de permanganate de potassium. Dans ce but, j'employais 0,5 gr. de bromure de mercure exempt de chlore, sel qui a été préparé à l'aide d'oxyde de mercure pur (3) et d'acide bromhydrique pur (4), et qui a été recristallisé dans l'alcool. Les premiers essais ont montré que 90-95 % seulement du brome employé passaient, par distillation, dans la solution d'iodure de potassium. Même en chauffant le ballon contenant le bromure, au bain-marie bouillant, pendant 1 heure environ, avant de le porter à l'ébullition, le rendement n'était que de 95-98 %, bien que cette manière d'opérer réussisse toujours avec les oxydes difficiles à réduire, tel le pentoxyde de vanadium. Ces résultats défavorables ne sont pas dus à la difficulté avec laquelle se décompose le bromure de

(1) Th. Fischer et H. v. Wartenberg. — Ueber Quecksilberoxybromid, *Chem. Ztg.*, **1902**, 26, 966, 983.
(2) Thiel. — Beirag zur Kenntnis der Salze der Selencyanwasserstoffsaure, *Dissert.*, Berlin, **1898**.
(3) Préparé au moyen de nitrate mercureux recristallisé plusieurs fois.
(4) Préparé au moyen de bromoforme et de potasse caustique ; distillation de bromure de potassium avec l'acide phosphorique.

mercure par l'acide sulfurique, ils s'expliquent, au contraire, par le fait que les petits cristaux de bromure se mouillent difficilement, ils nagent, en partie, sur l'acide et échappent ainsi à la décomposition. Pour obvier à cet inconvénient, j'ai recouvert la prise d'essai de bromure dans le petit ballon de Bunsen, de 5 centimètres cubes de lessive de soude à 10 %, et j'ai chauffé au bain-marie pendant une vingtaine de minutes. Après avoir laissé refroidir, j'ai ajouté peu à peu à la solution alcaline 3 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 1), et j'ai additionné finalement de 0,4 gr. de permanganate de potassium, en suspension dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 1). Après l'addition du permanganate, on ne constate pas encore un dégagement de brome, de sorte qu'on peut, sans devoir craindre des pertes, relier le petit ballon au récipient collecteur et commencer à chauffer alors. Il est bon de faire bouillir aussi vite que possible, pour éviter un dégagement d'oxygène trop fort, oxygène provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le permanganate. Après 5 minutes d'ébullition, tout le brome a passé dans la solution d'iodure de potassium, et on peut y doser l'iode mis en liberté, de la manière ordinaire, par l'hyposulfite de sodium, après acidification par 1-2 gouttes d'acide sulfurique. Il est bon de faire usage d'une solution d'hyposulfite normale au vingtième, dont chaque centimètre cube équivaut à 6,2035 milligr. d'iode. Les résultats qu'on obtient sont très satisfaisants.

De la même manière, on peut aussi doser avec exactitude le chlore dans les combinaisons de mercure.

En ce qui concerne l'iode de ces combinaisons, on peut le doser commodément et exactement de la manière suivante. Dans un petit ballon on recouvre la substance à examiner de 10-20 centimètres cubes d'eau, et on y ajoute de la poudre de magnésium. En secouant le ballon, il y a un vif dégagement de chaleur, et il se forme immédiatement de l'iodure de magnésium et un amalgame de magnésium qui, à la faveur de l'eau en présence, se transforme très vite, avec mise en liberté d'hydrogène, en hydrate de magnésium et en mercure. La décomposition, qui ne dure que 1-2 minutes, est terminée aussitôt que les dernières particules de l'iodure de mercure rouge ont disparu. Dans le liquide filtré, acidifié par quelques gouttes d'acide nitrique exempt de chlore, on précipite l'iode à l'état d'iodure d'argent qu'on transforme, avec les précautions usuelles, en argent métallique, dans un courant de gaz d'éclairage.

Séparation quantitative de l'acide fluorhydrique d'avec l'acide sulfurique.

Par **M. R. Ehrenfeld.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIX, p. 440.)

La méthode usuelle de séparation quantitative de l'acide fluorhydrique d'avec l'acide sulfurique — séparation à l'état de fluorure de calcium — est incertaine, par suite de la difficulté avec laquelle se dissout le sulfate de calcium, ce qui fait que le précipité, même après lavages répétés, n'est pas toujours exempt de sulfate. La séparation rigoureuse de ces deux acides est importante au point de vue de l'industrie de l'émail. Ses principales matières premières, les cryolithes artificielles, ne renferment que 1-2 % de sulfate, il est vrai, mais ces quantités suffisent pour exercer une influence nuisible sur la préparation de la glaçure.

En observant certaines précautions, on peut séparer quantitativement l'acide fluorhydrique sous forme de sel de baryum, et, selon Rose (1), les résultats qu'on obtient sont très exacts. Lorsqu'il y a en même temps de l'acide sulfurique en présence, on peut précipiter et peser les deux acides à l'état de combinaisons de baryum. Pour séparer quantitativement les deux acides dans ce mélange barytique, on doit transformer le fluorure de baryum, beaucoup moins fixe que le sulfate, en combinaison soluble, de sorte qu'il ne reste plus que du sulfate de baryum qu'on recueille. A ce point de vue, le plus avantageux est de transformer le fluorure de baryum en chromate.

Lorsqu'on traite le fluorure de baryum par une solution de bichromate de calcium et qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se dissout, après quelque temps, et en sursaturant par l'ammoniaque, tout le baryum se précipite à l'état de chromate.

De la même manière, le fluorure de baryum peut être transformé en chromate, sans addition d'acide chlorhydrique, mais en partie seulement, d'après le schéma suivant :

Dans ce dernier cas, il est important d'avoir recours au chromate de calcium, car en employant un chromate alcalin, le processus devient réversible :

$$BaF^2 + K^2CrO^4 \rightleftharpoons BaCrO^4 + 2KF$$

Lorsqu'on fait bouillir, pendant quelques minutes, le chromate de baryum avec un fluorure en solution, le liquide filtré a, après refroidissement, une teinte jaune manifeste. Pour transformer le fluorure de baryum, on peut employer une quantité de chromate iodométriquement déterminée, de sorte qu'on peut évaluer, après la précipitation du chromate de baryum, la quantité de précipitant non consommée. De cette manière, il sera facile de calculer la quantité de chromate ayant pris part à la réaction, et partant la quantité de fluorure de baryum correspondante.

(1) *Handb. analyt. Chem.*, vol. II, 6e édit., p. 569.

Les essais suivants rendent compte de la transformation du fluorure de baryum. Ce dernier sel a été préparé en précipitant une solution claire d'hydrate de baryum par l'acide fluorhydrique en excès, et en desséchant le précipité à 150°, jusqu'à constance de poids. Pour obtenir une solution de bichromate de calcium, une solution d'anhydride chromique a été sursaturée par du carbonate de calcium et filtrée. La solution est colorée en rouge, et le sulfate de manganèse n'y produit aucun précipité (1), tandis qu'en la faisant bouillir avec une solution d'hyposulfite de sodium, il y a formation d'un précipité brun (2). On est donc en présence d'une solution de bichromate. Son titre a été déterminé en ajoutant un grand excès d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique et en évaluant, par voie titrimétrique, au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de sodium, l'iode mis en liberté. Le titre de la solution d'hyposulfite a été fixé, pour chaque série d'essais, au moyen d'iode bi-sublimé, et desséché sur du chlorure de calcium ; de temps en temps, il a été contrôlé par une solution titrée de biiodate de potassium.

Tous les essais dont il va être question ici ont été faits de la manière suivante. Le fluorure de baryum a été recouvert d'une solution de bichromate de calcium normale au cinquième et il y a été ajouté de l'acide chlorhydrique (densité 1,09) (3). La solution a été soit chauffée à ébullition dans une capsule en platine, soit abandonnée à elle-même, pendant un temps déterminé, après avoir été agitée à l'aide d'une spatule en platine. Elle a été traitée ensuite par l'ammoniaque, jusqu'à apparition de la teinte jaune clair du chromate, et finalement versée dans un ballon de 1 litre, dont le volume a été alors parfait. Dans des parties aliquotes de filtrat, le chromate encore en présence a été évalué par voie iodométrique. La durée de l'ébullition, de même que celle de l'action à la température ambiante, et aussi les quantités d'acide ajoutées ont été modifiées à plusieurs reprises, de manière à obtenir des résultats satisfaisants. Parmi les nombreux essais faits, il suffira de mentionner les suivants (4).

BaF^2 trouvé	Solution de $CaCr^2O^7$ (5) (cent. cubes)	HCl (cent. cubes)	Durée	Iode titré en retour	BaF^2 prélevé
0,602	150	12	3 minutes d'ébullition.	3,0402	0,5987
0,6172	150	80	Repos de 12 heures à la température ordinaire.	3,0004	0,6178
0,5042	50	20	Idem.	0,3443	0,5082
0,2532	25	10	Idem.	0,1653	0,2572

Dans cette série d'essais (à l'exception de l'essai I), il y a lieu d'appuyer sur la grande quantité de fluorure de baryum trouvée iodométriquement. Cet inconvénient est une conséquence des propriétés absorbantes du chromate de baryum, au moment de sa formation.

Ce précipité entraîne mécaniquement des quantités non négligeables de réactif, de sorte que la différence entre les quantités de chromate ou de bichromate employées et les quantités titrées en retour, devient trop grande. Or, c'est précisément cette différence (chromate consommé) qui sert de base au calcul final. Cet inconvénient fausse malheureusement souvent aussi les résultats des essais qui ont été faits en vue de doser iodométriquement le fluorure de baryum en mélange avec le sulfate de baryum.

Voici, du reste, les résultats obtenus.

BaF^2 prélevé	$BaSO^4$ prélevé	$CaCr^2O^7$ (cent. cubes)	HCl (cent. cubes)	Durée à la température ordinaire	Iode titré en retour	BaF^2 trouvé
0,2590	0,1004	25	10	12 heures	0,1625	0,2585
0,5034	0,1008	50	20	12 »	0,3427	0,5089
0,2558	0,1056	25	10	12 »	0,1702	0,2550
0,2536	0,1520	25	10	4 »	0,1674	0,2562
0,2528	0,1000	25	10	3 »	0,1663	0,2568
0,2518	0,1026	25	10	2 »	0,1695	0,2553
0,2552	0,1000	25	10	1 heure	0,1680	0,2560
0,2550	0,1120	25	10	10 minutes	0,1744	0,2530

Cette série d'essais montre tout d'abord que la solution chlorhydrique de bichromate de calcium doit agir une heure au moins. Lorsqu'il s'agit donc de doser par voie iodométrique le fluorure de baryum

(1) Donath. — *Zeitschr. anal. Chem.*, **1879**, 18, 78.
(2) Hintz. — *Ann. Chem.*, **1873**, 169, 370.
(3) En absence d'acide chlorhydrique, une solution de $CaCrO^4$ ne transforme qu'un peu plus d'un tiers de BaF^2 ; une solution de K^2CrO^4 additionnée de $CaCl^2$, qu'un peu plus d'un dixième.
(4) Généralement, il a été fait 4 dosages, dont on a pris la moyenne.
(5) 25 centimètres cubes de solution de $CaCr^2O^7$ équivalent à 0,7235 gr. d'iode. Cette solution avait, dans tous les essais ultérieurs, le même titre.

en mélange avec le sulfate, on jette le mélange salin pesé dans une capsule en platine, on le recouvre d'un excès de solution titrée de bichromate de calcium, et on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (densité 1,09) par 0,25 gr. de fluorure de baryum employé. Le liquide, après avoir été bien mélangé avec une spatule en platine, est abandonné au repos pendant 1 heure au moins, et additionné alors d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il prenne la teinte jaune clair du chromate. On le transvase ensuite dans un ballon de 1 litre, on laisse déposer et on filtre sur un filtre sec ; dans des parties aliquotes de filtrat, on évalue iodométriquement le chromate non consommé.

Le dosage iodométrique du fluorure de baryum peut marcher de pair avec un dosage gravimétrique du sulfate de baryum.

A cet effet, on filtre, après 1 heure au moins, le liquide chlorhydrique, de manière que le sulfate de baryum reste sur le filtre ; après l'avoir suffisamment lavé à l'eau chaude, on le traite de la manière habituelle. Quant au filtrat, on le sature par l'ammoniaque et on le porte à 1 litre. Il est essentiel ici que le fluorure de calcium, provenant de la transformation du fluorure de baryum, reste en solution, et, pour y arriver, il est recommandable de n'opérer que sur 0,25 gr. de fluorure de baryum tout au plus.

Lorsqu'on recouvre cette quantité, dans un gobelet, de 25 centimètres cubes de solution de bichromate de calcium et de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (densité 1,09), la solution, légèrement remuée, est parfaitement claire. Dans le tableau suivant, on trouvera les résultats du dosage direct du sulfate de baryum.

BaF^2 prélevé	$BaSO^4$ prélevé	$CaCr^2O^7$ (cent. cubes)	HCl (cent. cubes)	$BaSO^4$ trouvé	Iode titré en retour	BaF^2 trouvé
0,2584	0,1534	25	10	0,1538	0,1541	0,2624
0,2532	0,1528	25	10	0,1530	0,1663	0,2568
0,2562	0,1012	25	10	0,1010	0,1634	0,2581

Comme il a été dit déjà précédemment, les résultats du dosage iodométrique du fluorure de baryum sont toujours trop élevés. Pour expliquer ce fait, on a eu recours à l'action absorbante du chromate de baryum au moment où il se précipite. Il se pourrait aussi que les résultats trop élevés soient dus à une transformation partielle du sulfate de baryum en présence. Mais les résultats ci-dessus du dosage direct du sulfate de baryum contredisent cette manière de voir. Quantitativement on peut prouver de la manière suivante l'indifférence du sulfate de baryum vis-à-vis la solution de bichromate. On traite une certaine quantité de sulfate de baryum (0,2 gr.) absolument de la même manière que le fluorure de baryum à doser iodométriquement. Lorsque, au bout d'une heure au moins, on sépare par filtration le sulfate de baryum et la solution chlorhydrique de bichromate de calcium et qu'on sursature cette dernière par l'ammoniaque, le liquide résultant reste parfaitement clair et ne renferme donc pas de sel de baryum.

Voici, d'autre part, comment on peut prouver l'action absorbante du chromate de baryum au moment de sa formation. A 25 centimètres cubes de solution titrée de bichromate de calcium on ajoute une solution faiblement acide de 0,35 gr. de chromate de baryum, on sursature par l'ammoniaque et on porte à 1 litre. Après filtration, on dose dans une partie aliquote de filtrat le chromate, par voie iodométrique : 200 centimètres cubes de filtrat consomment 45,78 c. c. de solution d'hyposulfite de sodium normale au quarantième. Si, au contraire, on dilue directement 25 centimètres cubes de la même solution de bichromate de calcium à un litre, on trouve que 200 centimètres cubes de cette solution diluée nécessitent 46,33 c. c. de solution titrée d'hyposulfite. Il s'ensuit que le titre de la solution de bichromate de calcium a diminué par le fait de la précipitation du chromate de baryum, en d'autres termes, il y a entraînement mécanique de chromate. Les essais faits en vue de réduire au minimum l'action absorbante du chromate de baryum n'ont pas été couronnés de succès. C'est ainsi qu'il a été essayé de diluer la solution avant sa saturation par l'ammoniaque, celle-ci ayant été ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une burette, de remplacer l'ammoniaque par une addition goutte à goutte de lessive de soude ou d'eau de chaux, de neutraliser la solution chlorhydrique de bichromate par l'acétate de sodium et l'ammoniaque (le bichromate de baryum se précipite, dans ces conditions, en milieu acétique) ; ou de neutraliser par le carbonate de calcium, avec addition de quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'au virage au jaune du chromate.

Le fluorure de plomb peut être transformé en chromate à peu près de la même manière que le fluorure de baryum.

Du fluorure de plomb (1) a été traité, dans une capsule en platine, à l'ébullition, pendant 10 minutes, par une solution titrée de bichromate de calcium et l'acide nitrique (densité 1,21). Après refroidissement, la solution limpide a été additionnée avec précaution d'une solution de carbonate de sodium, jusqu'à apparition d'une teinte jaune clair, et portée à 1 litre.

Le carbonate de plomb précipité a été jeté sur un filtre, et dans des parties aliquotes de liquide filtré, on a dosé, au moyen d'une solution titrée de chlorure de baryum, le chromate encore en présence, après avoir neutralisé le petit excès de bicarbonate de sodium par l'acide acétique. Le titre de la solution de chlorure de baryum a été fixé à l'aide d'une solution de chromate de potassium.

---

(1) Obtenu en évaporant à sec un mélange de carbonate de plomb finement pulvérisé et d'acide fluorhydrique, et desséchant le résidu à 150° jusqu'à constance de poids.

PbF^2 prélevé	$CaCr^2O^7$ [1] (centimètres cubes)	$HAzO^3$ (centimètres cubes)	$BaCl^2$ titré en retour	PbF^2 trouvé
0,2547	25	10	0,3022	0,2560

Ici aussi, le résultat est trop élevé. Comme le sulfate de plomb se transforme facilement en chromate, il est impossible de séparer directement, par voie iodométrique, le fluorure de plomb d'avec le sulfate.

On a aussi étudié de plus près la transformation du fluorure de baryum en carbonate. On sait que le sulfate de baryum résiste assez énergiquement à l'action des solutions de carbonates alcalins. Quant au fluorure de baryum, il se transforme en carbonate sous l'action si énergique d'une solution de carbonate de sodium, que le sulfate de baryum est, en même temps, assez fortement attaqué. Une quantité pesée de fluorure de baryum a été abandonnée, dans une capsule en platine, pendant assez longtemps, avec une solution titrée de carbonate de sodium, ou bien le liquide a été maintenu en ébullition, durant quelques minutes. Le tout a été alors transvasé dans un ballon de 1 litre. Après remplissage à la marque, dépôt et filtration, on a déterminé, dans une partie aliquote de filtrat, la quantité non consommée de carbonate de sodium, au moyen d'acide chlorhydrique titré (facteur normal = 0,2483) et en présence de méthylorange comme indicateur.

BaF^2 prélevé	Na^2CO^3 N/5 [2] (centimètres cubes)	Durée 24 heures température ordinaire	HCl (centimètres cubes)	BaF^2 trouvé
1,0404	200	10 min. d'ébullition	282	0,9831
1,0412	200	10 min. d'ébullition	284	0,9401

La décomposition est donc incomplète. En traitant, dans les mêmes conditions, 1 gramme de sulfate de baryum par une solution de carbonate de sodium, le filtrat présente une forte réaction de sulfate, en d'autres termes, le sulfate de baryum est notablement attaqué.

Il est donc impossible de baser une méthode de séparation du fluorure de baryum d'avec le sulfate de baryum sur la transformation du premier en carbonate.

Dans le cours des présentes recherches, D. E. Deladrier [3] a publié un mémoire sur le dosage des fluorures solubles au moyen du chlorure de lithium ou de thorium. On traite une solution ammoniacale de fluorure par une solution concentrée de chlorure de lithium ou de thorium ; après 2 heures, on recueille sur un filtre le fluorure précipité. On pourrait utiliser la précipitation par le chlorure de lithium à la séparation des fluorures et des sulfates, à la condition que la précipitation du fluor à l'état de fluorure de lithium soit quantitative. Comme le mémoire en question ne renferme aucune donnée analytique, on a fait quelques essais qualitatifs préliminaires sur la précipitation du fluorure de lithium, et voici les résultats obtenus.

I. 0,4 gr. NaF dissous dans 25 centimètres cubes d'eau et 2 centimètres cubes d'ammoniaque ont été additionnés d'une solution de 0,5 gr. LiCl dans 25 centimètres cubes d'eau. Après quelque temps, il y a formation d'un précipité. De temps en temps, on filtre quelques gouttes, on acidifie par l'acide acétique, on ajoute une solution de chlorure de calcium, traitement qui donne naissance, même après un repos de 28 heures, à un précipité de fluorure de calcium.

II. On mélange 10 centimètres cubes de fluorure de sodium en solution saturée à froid avec 10 centimètres cubes de solution de chlorure de lithium saturée à froid, et on ajoute 2 centimètres cubes d'ammoniaque. Il se forme aussitôt un précipité. Après repos de 16 heures on filtre, et le filtrat, acidifié par l'acide acétique, est traité par une solution de chlorure de calcium. Un trouble faible, mais bien distinct, se manifeste ; après quelque temps, un précipité de fluorure de calcium se dépose. Il semble donc que la précipitation du fluorure de lithium n'est pas complète, et il faut attendre que l'auteur du procédé publie des données plus détaillées.

Sur le dosage de perchlorates et de chlorates dans le salpêtre.

Par **M. D. Tschernobajeff.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIX, p. 442.)

H. Lemaître [4] a proposé une méthode nouvelle pour le dosage des perchlorates dans le salpêtre au Chili. Cette méthode repose sur la réduction du perchlorate de sodium à l'état de chlorure de sodium, réduction qu'on obtient en fondant le salpêtre avec du sulfite de sodium anhydre.

Le mode opératoire indiqué est le suivant. On chauffe, dans un creuset en platine, jusqu'à fusion tranquille, 5 grammes de salpêtre à examiner avec 3 grammes de sulfite de sodium anhydre. On laisse

(1) 25 centimètres cubes = 0,5191 gr $BaCl^2$.
(2) 200 centimètres cubes consomment 327,18 c. c. HCl N/4.
(3) *Chem. Weekblad*, n° 24, 12 mars **1904**.
(4) *Moniteur scientifique*, **1904**, 4e série, 18, I, 253.

refroidir, on reprend par l'eau, on porte la solution à l'ébullition et on y verse 200 centimètres cubes d'une solution bouillante de nitrate de baryum à 4 %. On laisse reposer, on filtre et on lave le précipité. Le liquide filtré, additionné de 8,2 cc. environ de soude normale, puis de 1,2 gr. de persulfate de sodium, est porté à l'ébullition, puis filtré. Le liquide clair, réuni aux eaux de lavage, est exactement neutralisé à l'aide d'acide acétique faible (indicateur phénolphtaléine), et on y dose le chlorure de sodium par le nitrate d'argent N/10 suivant Mohr. Le chlorate et l'iodate de sodium sont également réduits.

Sur le conseil de M. le Professeur G. Lunge, j'ai fait une étude de contrôle de cette méthode.

Avant tout, je n'ai pas compris fort bien la cause du traitement de la solution par le nitrate de baryum et le persulfate de sodium. A ce sujet, Lemaître ne donne qu'une brève explication à la fin de son mémoire et il dit que le traitement par le nitrate de baryum, dans une solution neutre, est destiné à éliminer les acides sulfurique et sulfureux. En outre, l'ébullition et le persulfate ont pour but de se débarrasser de l'excès de sel de baryum, et, à en juger par l'équation citée dans le mémoire, d'oxyder le sulfite de sodium. Mais Lemaître ne mentionne point la réduction possible du salpêtre lui-même ni la formation éventuelle de nitrite de sodium (qui pourrait exercer une influence sur l'exactitude du titrage). Et pourtant, il résulte des recherches de Lunge et Smith (P. Lunge, *Handbuch der Soda Industrie*, II, p. 672) sur l'oxydation des combinaisons sulfurées par le salpêtre que tout le sulfite de sodium se transforme en sulfate, déjà à 187°. Comme dans le cas qui nous occupe, la température s'élève à plus de 300° (point de fusion du salpêtre = 316°), on peut supposer qu'après la fusion du salpêtre avec le sulfite de sodium, la masse fondue ne renfermera plus du sulfite de sodium. Mais celui-ci devra être remplacé par une quantité équivalente de nitrite de sodium formé. S'il s'agit d'oxyder facilement le nitrite de sodium en le faisant bouillir avec du persulfate de sodium, 1,2 gr. de persulfate ne suffisent nullement à oxyder tout le nitrite de sodium.

Les essais faits dans cette direction ont prouvé le bien fondé de cette manière de voir.

I. 5 grammes d'azotate de sodium $NaAzO^3$ pur ont été fondus avec 3 grammes de sulfite Na^2SO^3, la masse fondue a été dissoute dans l'eau et exactement neutralisée par l'acide acétique. La solution obtenue présente les propriétés suivantes : *a*) l'empois d'amidon et l'iodure de potassium ne déterminent une coloration bleue qu'après acidification ; *b*) l'empois d'amidon et une goutte de solution aqueuse d'iode donnent immédiatement naissance à une teinte bleue ; *c*) après addition d'une goutte d'une solution à 1 % de Na^2SO^3 et d'empois d'amidon, on ne constate aucune coloration, même après avoir ajouté 2-3 centimètres cubes de solution aqueuse d'iode. On peut donc conclure que la masse fondue est exempte de sulfite de sodium, mais qu'elle renferme du nitrite de sodium.

II. 5 grammes de $NaAzO^3$ pur ont été fondus avec 3 grammes de Na^2SO^3, et la masse fondue a été traitée par $Ba(AzO^3)^2$ et $K^2S^2O^8$, d'après Lemaître (n'ayant pas du persulfate de sodium à la disposition, il a été fait usage de persulfate de potassium en quantité équivalente, soit 1,4 gr. $K^2S^2O^8$ au lieu de 1,2 gr. $Na^2S^2O^8$). La solution obtenue (plus de 500 centimètres cubes) a été diluée à un litre et sa teneur en $NaAzO^2$ a été déterminée par le permanganate de potassium. Elle contenait 1,166 gr. $NaAzO^2$.

III. Une solution de chlorure de sodium sensiblement déci-normale a été titrée, d'après Mohr, par une solution déci-normale d'azotate d'argent, et cela avec et sans addition de quantités variables d'azotite et de sulfite de sodium en solutions à 1 %. Voici les résultats obtenus :

NaCl N/10	1 % $NaAzO^2$	1 % Na^2SO^3	$AgAzO^3$ N/10	1 c. c. NaCl consomme $AgAzO^3$
35,03	—	—	35,07	1,0011
35,41	—	—	35,46	1,0014
35,02	—	—	35,05	1,0009
35,03	—	10	44,00	1,256
34,99	—	1	35,26	1,0077
35,04	10	—	35,21	1,0049
35,17	20	—	35,69	1,0122
5,08	—	—	5,25	1,030
5,06	—	—	5,20	1,027
5,04	20	—	5,33	1,058
5,15	30	—	5,37	1,127

Ces chiffres montrent qu'en présence de nitrites, le titrage d'après Mohr donne des résultats erronés, bien que l'influence du nitrite ne soit pas aussi prononcée que celle du sulfite. Pour obtenir des résultats exacts, on devrait éliminer les deux sels avant le titrage Or, en traitant la masse fondue d'après Lemaître, la majeure partie de nitrite reste en solution. Comme ce traitement nécessite, en outre, deux filtrations et lavages d'un précipité considérable, on a essayé de simplifier le procédé en évitant le traitement au persulfate et l'élimination du sulfate de baryum, c'est-à-dire en dosant le chlorure de sodium d'après Volhard. Les essais ont été faits de la manière suivante.

5 grammes d'azotite de sodium pur ont été fondus avec 3 grammes de Na^2SO^3 sec et une quantité pesée de perchlorate de sodium. L'opération a été faite dans un creuset en platine fermé, parce que la masse mousse un peu au début. On a chauffé modérément, jusqu'à fusion tranquille, ce qui nécessite 3-5 minutes. Après refroidissement, la masse fondue a été dissoute dans 100 centimètres cubes d'eau environ, la solution obtenue a été additionnée d'un excès d'azotate d'argent N/20 et de 6 centimètres cubes d'acide nitrique concentré, chauffée au bain de sable, presqu'à ébullition, maintenue à cette température une demi-heure à peu près, de manière à chasser l'acide nitreux et à obtenir un précipité se laissant bien

filtrer. Après refroidissement, le précipité de chlorure d'argent a été recueilli sur un filtre et lavé ; le filtrat et les eaux de lavage ont été additionnés de 2-3 centimètres cubes de solution d'alun de fer et titrés en retour par une solution de sulfocyanure de potassium N/20. Comme le sulfite de sodium sec du commerce était très peu pur, on a eu recours au sel cristallisé, déshydraté par dessiccation à 60-80°. Des essais préliminaires ont montré qu'il n'y a pas une oxydation bien prononcée, dans ce cas ; le sel obtenu par dessiccation ne diffère guère de celui préparé en traitant une solution concentrée de sulfite de sodium par l'alcool. Comme le sulfite de sodium contenait des traces de chlorure de sodium, on a déterminé au préalable ce dernier gravimétriquement, en fondant 5 grammes $NaAzO^3$ et 3 grammes Na^2SO^3. Trouvé : 0,0012 gr. AgCl = 0,0010 $NaClO^4$ = 0,0009 $NaClO^3$ = 0,0017 $NaIO^3$, et il a été tenu compte de cette correction dans les résultats ci-dessous.

$NaClO^4$ prélevé	Trouvé	Différence	$NaClO^4$ prélevé	Trouvé	Différence
0,1976	0,1974	— 0,0002	0,1253	0,1250	— 0,0003
0,1108	0,1100	— 0,0006	0,1085	0,1083	— 0,0002
0,1294	0,1298	+ 0,0004	0,1319	0,1315	— 0,0004
0,1061	0,1061	0,0000	$NaIO^3$	—	—
0,2100	0,2094	— 0,0006	0,1484	0,1483	— 0,0001
$NaClO^3$	—	—			

Ces chiffres permettent de conclure que le chlorate de sodium est quantitativement réduit par le sulfite de sodium, d'après la méthode de Lemaître. Cette partie de la méthode est très commode, la fusion ne demandant que peu de temps et se faisant à une température assez basse, de sorte qu'il n'y a pas lieu de craindre une perte de chlorure de sodium par volatilisation. Pourtant, pour obtenir des résultats exacts, il est recommandable de doser alors le chlorure selon Volhard, au lieu de continuer d'après Lemaître. De cette manière, on n'est pas forcé de filtrer et de laver deux précipités volumineux. Comme dans la fusion du salpêtre avec le sulfite de sodium ce n'est pas le perchlorate de sodium seul qui est réduit, mais aussi le chlorate et l'iodate, il est nécessaire de doser ces derniers sels dans une portion spéciale de matière.

W. J. Hendrisvon [1], ayant trouvé que le fer métallique réduit très facilement l'acide chlorique (et l'acide bromique), même en solution diluée, tandis que, dans les mêmes conditions, l'acide perchlorique n'est pas altéré, a proposé la méthode suivante pour doser l'acide chlorique. On traite, dans un petit ballon, une quantité pesée de $KClO^3$ par 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 °/₀ et un excès de fer métallique. Le liquide acquiert d'abord la coloration caractéristique des sels ferriques, coloration qui disparaît peu à peu, à mesure que la réduction avance ; la disparition de la teinte jaune marque le terme de la réduction. Celle-ci nécessite, à la température ordinaire, une heure à peu près. Dans le liquide obtenu, on dose le chlorure de sodium d'après Volhard. Cette méthode est très commode, attendu qu'elle ne fait intervenir que le fer métallique et l'acide sulfurique pur et que la réduction se fait à la température ordinaire. Il est donc utile d'appliquer cette méthode à l'analyse du salpêtre.

Les essais ont été faits de la manière suivante. Une quantité pesée (0,1-0,2 gr.) de chlorate de sodium pur et sec a été additionnée, dans un matras de 200-250 centimètres cubes de capacité, de fer en poudre et traitée par 50 centimètres cubes d'une solution de nitrate de sodium pur à 20 °/₀, en d'autres termes, la réaction s'est faite en présence de 10 grammes de nitrate de sodium. Pour éviter une perte qui pourrait se produire à la suite de la formation de bulles d'hydrogène, le matras a été recouvert d'un petit entonnoir, par lequel a eu lieu l'introduction de l'acide sulfurique. Comme, dans ce cas, la réduction est opérée nécessairement en présence d'un excès d'acide nitrique, on peut se demander lequel des deux acides agit d'abord comme agent réducteur. On doit se demander aussi s'il n'est pas nécessaire d'employer un plus grand excès de fer, pour réduire complètement l'acide perchlorique. Un essai a montré que la réduction des quantités de chlorate de sodium prélevées est complète avec 0,3 gr. de fer et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 3). Ce sont ces quantités de réactifs (0,3 0,4 gr. Fe et 10-12 centimètres cubes H^2SO^4) qui ont été employées pour tous les essais. Après dissolution de tout le fer (ce qui ne nécessite que 15-20 minutes), on a ajouté un excès de solution de nitrate d'argent N/20. Pour éliminer les oxydes d'azote et obtenir un précipité facile à filtrer, la solution a été chauffée pendant une demi-heure, au bain-marie presque bouillant. Après refroidissement, le précipité a été jeté sur un filtre et lavé ; le filtrat et les eaux de lavages ont été titrés en retour à l'aide de sulfocyanure de potassium. Voici les résultats obtenus.

$NaClO^3$ prélevé	Trouvé	Différence	$NaClO^3$ prélevé	Trouvé	Différence
0,1496	0,1500	+ 0,0004	0,1604 + 0,15 $NaClO^4$	0,1605	+ 0,0001
0,1292	0,1287	— 0,0005			
0,1596	0,1602	+ 0,0006	0,1512 + 0,16 $NaClO^4$	0,1516	+ 0,0004
0,1084	0,1085	+ 0,0001			

Ces résultats prouvent que l'acide chlorique est quantitativement réduit par le fer, tandis que l'acide perchlorique n'est nullement attaqué.

(1) *Amer. Chem. Journ.*, **1903**, 32, 242.

Le salpêtre du Chili renferme aussi de l'iodate, bien qu'en très petites quantités, il est vrai. Comme Hendrisvon n'en parle point, des essais ont été faits, en vue de réduire cette combinaison également. En réduisant de l'iodate de sodium en solution acide, on obtient simultanément HIO^3 et HI, et, de plus, on a en présence des sels ferriques et de l'acide nitreux, de sorte qu'une mise en liberté d'iode est inévitable. Mais l'essai a montré que tout l'iode se combine au nitrate d'argent, pour former de l'iodure d'argent, et cela grâce à la présence de sels ferreux. Les essais faits avec l'iodate de sodium ont donné les résultats suivants.

Prélevé	Trouvé	Différence	Prélevé	Trouvé	Différence
0,1090	0,1095	+ 0,0005	0,1138 $NaJO^3$ +	0,1138 (ber.) +	— 0,0003
0,1032	0,1030	— 0,0002	0,1504 $NaClO^3$	0,1501 $NaClO^3$	

On voit donc que l'iodate est réduit au même titre que le chlorate. Comme l'iode déplace le chlore de ses combinaisons oxygénées, on devait craindre, qu'en réduisant un mélange d'iodate et de perchlorate de sodium, il n'y ait formation d'acide périodique moins stable. La réduction de ce dernier fausserait la méthode en ce sens qu'on obtiendrait des résultats trop élevés. C'est pourquoi on a fait des essais de réduction d'un mélange de chlorate et de perchlorate de sodium, en présence de petites quantités d'iodate de sodium.

Prélevé	Trouvé	Différence	Prélevé	Trouvé	Différence
I. 0,1196 $NaClO^3$ + 0,0170 $NaIO^3$ + 0,12 $NaClO^4$	0,1199 $NaClO^3$ + 0,0170 $NaIO^3$ (calculé)	+ 0,0003	II. 0,1150 $NaClO^3$ + 0,0120 $NaIO^3$ + 0,17 $NaClO^4$	0,0152 $NaClO^3$ + 0,0120 $NaIO^3$ (calculé)	+ 0,0002

Il en résulte que, dans ces conditions également, la méthode donne des résultats exacts, c'est à-dire que le fer réduit le chlorate et l'iodate, sans attaquer le perchlorate.

Les quantités d'iodate que renferme le salpêtre du Chili sont si minimes qu'il est inutile de le doser séparément. De tout ce qui précède, on voit qu'il est le plus avantageux de fondre le perchlorate et le chlorate avec du sulfite de sodium et de titrer le chlorure obtenu ; et dans une autre portion de la matière, de réduire le chlorate seul par le fer et l'acide sulfurique à froid.

Sur la détermination de petites quantités de bismuth dans le cuivre ou ses minerais.

Par **M. T. C. Cloud.**

(*Jour. of. soc. chem. ind.*, **1904**, p. 523.)

J'ai retrouvé, dans un fascicule du *Journal of the Society of chemical industry* de 1862, un article d'Abel et Field ayant pour objet l'analyse des cuivres commerciaux dans lequel les auteurs décrivent une méthode qualitative de détermination du bismuth. Cette méthode est basée sur ce fait que lorsque de l'iodure de plomb est précipité en présence de traces, même très faibles, de bismuth, le précipité d'iodure se trouve coloré en orangé foncé et même en vermillon, l'intensité de la coloration variant avec la quantité de bismuth présente. Abel et Field démontrent aussi que la coloration du précipité est d'autant plus marquée s'il est redissous dans l'eau chaude d'où il cristallise alors, par le refroidissement sous sa forme habituelle de paillettes. S'il n'y a pas de bismuth, ces paillettes sont d'un jaune d'or brillant, tandis qu'avec la moindre trace de ce métal, elles présentent une couleur plus ou moins orangée ou même rouge.

Dans le même journal, Field fait observer que la coloration est encore plus nette lorsque le précipité d'iodure de plomb est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant et lorsqu'on laisse la solution cristalliser. Mes expériences confirment absolument la manière de voir de Field. Voici comment je procède pour un essai qualitatif : j'ajoute au liquide contenant le plomb et le bismuth la quantité strictement nécessaire d'iodure de potassium pour précipiter tout le plomb ; puis suffisamment d'acide chlorhydrique pour dissoudre entièrement le précipité à la température de l'ébullition. En laissant le tout refroidir au contact de l'eau, l'iodure de plomb cristallise alors sous la forme de paillettes qui se réunissent alors au fond du tube où on a fait l'essai. La couleur de celles-ci démontrera l'absence ou la présence du bismuth. Je me suis assuré que cette opération, pourtant si simple, permet cependant de déceler la présence, sans erreur, dans une solution de plomb et de bismuth, d'une quantité aussi petite qu'un millième de milligramme de ce dernier métal.

Il y a environ quinze ans, j'entrepris un certain nombre d'expériences dans le but d'appliquer cette réaction, si sensible, au dosage quantitatif du bismuth. Après de longues recherches, j'ai pu établir que lorsqu'il s'agit de quantités de bismuth approchant 1/10 de milligramme, la coloration du précipité

cristallin varie considérablement même si la quantité de bismuth reste constante et si les conditions d'expérience sont pratiquement les mêmes. La vitesse du refroidissement de la liqueur a un effet très marqué, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, sur la dimension des cristaux du précipité et par cela même sur sa couleur. L'éclat de ceux-ci variait aussi pour la même cause et ces variations compliquaient encore les difficultés. En fin de compte, j'ai abandonné cette méthode consistant dans la redissolution du précipité d'iodure initial, car celui-ci m'a semblé être plutôt constamment semblable à lui-même pour une quantité donnée de bismuth. Après des recherches dans le détail desquelles je n'entrerai pas plus avant, voici, en somme, l'exposé d'une méthode quantitative permettant une facile détermination du bismuth, même lorsqu'il n'est présent que dans la proportion de 1/100 de milligramme.

Il faut préparer les solutions suivantes :

1° Une solution de *nitrate de bismuth*, en dissolvant de l'oxyde pur de bismuth dans l'acide nitrique et en étendant d'eau de manière à ce que 1 centimètre cube contienne 1/10 de milligramme de métal. Il faut avoir soin d'ajouter suffisamment d'acide nitrique pour que par une dissolution subséquente il ne se précipite point de nitrate basique.

2° Une solution de *nitrate de plomb*, en dissolvant 6 grammes de plomb pur dans de l'acide nitrique. On évapore à sec l'excès d'acide jusqu'à ce que le nitrate de plomb cristallise. On reprend par l'eau et on complète à 1 000 centimètres cubes.

3° Une solution *d'iodure de potassium* à 8,75 gr. par litre.

Voici comment on procède alors : la solution contenant la quantité de bismuth à déterminer et dont on aura, au préalable, éliminé le plomb, est additionnée d'une quantité connue de la solution N° 2 (Nitrate de plomb) et précipitée à l'état d'iodure à l'aide d'une quantité correspondante de solution N° 3 dans un tube de Nessler. On compare alors la coloration du précipité obtenue avec celles d'une série de précipités fournis dans les mêmes conditions, mais avec des quantités connues de bismuth que l'on fait écouler d'une burette. Voici comment il convient de préparer les précipités auxquels on a comparé celui de la solution où l'on recherche quantitativement le bismuth : on mesure dans un tube de Nessler, à l'aide d'une pipette, 5 centimètres cubes de la solution de plomb, on y ajoute 1 centimètre cube d'acide nitrique dilué (1 partie d'acide pour 24 parties d'eau) et on verse avec une burette une quantité connue de la solution de bismuth. On amène avec de l'eau à 25 centimètres cubes et on remplit le tube jusqu'à la marque 50 centimètres cubes avec la solution d'iodure de potassium. Après avoir bien mélangé par agitation, on laisse reposer pendant 15 à 20 minutes avant de comparer entre eux les précipités au point de vue de leur coloration.

Lorsqu'il s'agit de rechercher le bismuth dans du cuivre métallique, voici comment il faut procéder. Une quantité convenable de métal est dissoute dans de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute à la solution froide et avec précaution du carbonate de soude jusqu'à ce qu'un précipité permanent commence à se produire. On continue l'addition du carbonate de soude très lentement, goutte par goutte, en agitant constamment jusqu'à ce qu'il se produise une petite quantité de précipité ne se redissolvant plus. On laisse réagir à froid 3 ou 4 heures en agitant fréquemment, puis on filtre. Sans le laver, le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu et la solution traitée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure formé est lavé avec une solution d'hydrogène sulfuré et on le redissout ensuite dans l'acide nitrique de manière à amener le tout au volume de 250 centimètres cubes. Si le cuivre contenait une quantité appréciable de plomb, il faudrait, avant de précipiter la solution par l'hydrogène sulfuré, l'évaporer à sec avec de l'acide sulfurique, reprendre par l'eau, etc. pour éliminer le plomb. On prélève 125 centimètres cubes dans le ballon jaugé à 250 centimètres cubes contenant, comme nous l'avons vu plus haut, la totalité du bismuth et on les additionne de 5 centimètres cubes de la solution titrée de nitrate de plomb (solution N° 2). Après avoir bien mélangé le tout, la solution est neutralisée avec de l'ammoniaque, puis goutte par goutte et en remuant constamment, on ajoute du carbonate d'ammoniaque, enfin, de l'ammoniaque, en excès suffisant aussi pour tenir tout le cuivre en solution. Après avoir été chauffée au bain-marie, la solution est mise à refroidir. Le précipité formé est séparé à l'aide d'un filtre de petites dimensions et lavé avec de l'eau ammoniacale jusqu'à ce que tout le cuivre soit éliminé. On redissout ensuite le précipité avec de l'acide nitrique dilué et on lave le filtre, alternativement avec de l'acide et de l'eau. Les liqueurs sont recueillies dans une petite capsule de verre ; on les fait évaporer jusqu'à ce que le nitrate de plomb commence à cristalliser. Le contenu de la capsule est redissous dans dans une faible quantité d'eau et versé dans un tube de Nessler, en employant d'abord un peu d'eau chaude, puis un peu d'acide nitrique dilué (1 partie d'acide pour 12 partie d'eau) ; on amène à 25 centimètres cubes avec de l'eau distillée, puis on complète à 50 centimètres cubes avec la solution d'iodure de potassium N° 3. Il se produit alors un précipité d'iodure de plomb dont on peut comparer la coloration, plus ou moins rouge, à celle d'autres précipités renfermant des quantités déterminées de bismuth, ainsi que nous l'avons expliqué plus haut.

L'exactitude du procédé a été vérifiée à maintes reprises en se servant de solutions de cuivre pur additionnées de quantités déterminées de bismuth. Je n'ai jamais trouvé de difficultés à apprécier exactement des quantités aussi faibles que 1/100 de milligramme car la sensibilité de la réaction colorée est telle qu'elle permet de distinguer nettement une différence de teneur d'un degré aussi réduit.

Si l'on a affaire à des minerais de cuivre, on doit les dissoudre dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique puis évaporer à sec jusqu'à ce que des fumées d'anhydride sulfurique se produisent abondamment. Après refroidissement le résidu est repris par l'eau, on filtre, et la solution additionnée d'une goutte ou deux d'acide chlorhydrique est précipitée par H^2S. On peut alors traiter le précipité de sulfure de cuivre impur comme on l'a indiqué pour le cuivre métallique.

On sait que des variations aussi faibles que 0,001 gr. dans la teneur en bismuth des cuivres très purs ou des minerais de cuivre sont de la plus haute importance car ce métal diminue très sensiblement la conductibilité électrique du cuivre.

La méthode qui vient d'être décrite a été suivie pendant quinze ans au laboratoire de la Wallaroo

Smelting Works (Australie du Sud) et a servi à un très grand nombre d'analyses importantes. Je puis donc la recommander comme étant absolument pratique et digne de confiance.

M. Renwick fit remarquer à la suite de la lecture de l'étude ci-dessus qu'il faut toujours employer avec grande prudence une méthode, comme celle de M. Cloud, qui repose, en somme, sur des différences de coloration d'un précipité. Il rappelle que des modifications considérables peuvent se produire dans la couleur des précipités, en particulier des iodures. L'iodure d'argent, par exemple, peut présenter des teintes assez différentes suivant les conditions de sa formation ou suivant les traitements subséquents qu'on lui fait subir. L'iodure de mercure montre aussi, comme on le sait, des différences de coloration tout à fait remarquables ; tantôt il peut se présenter sous forme d'une poudre jaune, tantôt sous celle d'un corps d'un rouge brillant. Le Dr Lüppo-Cramer, dans la *Photographische Correspondenz* de décembre 1903, a montré que si de l'iodure de mercure est précipité en présence de gomme arabique, il est d'un rouge vif, tandis qu'avec la gélatine il se précipite toujours avec une coloration jaune. De plus ces deux précipités sont très différents quant à leur sensibilité vis-à-vis de la lumière.

M. G. T. Holloway expose ensuite qu'il emploie une méthode qualitative pour la recherche du bismuth qui lui a été indiquée par M. A. Wingham, laquelle ressemble à la méthode d'Abel. Elle a été utilisée dans le but de s'assurer si un précipité, pesé comme oxyde de bismuth, ne contenait pas de plomb.

Lorsqu'il s'agit de cuivre métallique, voici comment M. Holloway procède pour y doser le bismuth : on dissout 20 grammes de métal dans l'acide nitrique, on ajoute du phosphate de soude et on sature avec de l'ammoniaque. Le plomb, le bismuth et le fer sont ainsi précipités à l'état de phosphates et, après avoir filtré on sépare dans le précipité le plomb à l'aide de l'acide sulfurique avec les précautions usuelles et le bismuth dans le liquide, privé de plomb, par l'hydrogène sulfuré. Le bismuth, pesé à l'état d'oxyde peut contenir fréquemment une trace et souvent même une assez forte teneur de plomb. On peut assez bien reconnaître la quantité de cette impureté dans le précipité d'oxyde de bismuth à l'aide d'un procédé qui ressemble à celui de M. Cloud. Le précipité d'oxyde de bismuth plus ou moins pur est redissous dans une goutte d'acide nitrique concentré et 1/2 centimètre cube environ d'eau, on ajoute deux gouttes de solution saturée de nitrate de plomb et une ou deux gouttes de solution d'iodure de potassium à 10 $^0/_0$. S'il n'y avait pas de bismuth dans l'essai, le précipité serait, naturellement, d'un jaune pur, mais au contraire le précipité obtenu est ou moins brun ou rougeâtre. Si le précipité d'oxyde de bismuth à vérifier était pratiquement pur, l'iodure obtenu serait distinctement rouge. Avec de l'habitude, l'opérateur peut s'assurer ainsi si l'oxyde de bismuth obtenu est suffisamment pur pour qu'on puisse le considérer comme tel dans une analyse ordinaire. Il s'agit ici d'analyses commerciales auxquelles on ne demande que de fixer si la teneur en bismuth est inférieure à un maximum donné.

M. Cloud, en réponse à ce qui précède, dit que les quantités de cuivre que l'on pouvait retrouver dans le cuivre de Wallaroo sont beaucoup plus petites que celles que l'on constate dans les cuivres du commerce. La moyenne d'un très grand nombre d'analyses, s'étendant sur plusieurs années, montre que la teneur en bismuth ne dépasse guère 1 milligramme $^0/_0$. On n'a jamais éprouvé, dans ces analyses, de difficulté à distinguer entre une teneur de 1 milligramme et 2 milligrammes $^0/_0$, la différence de coloration des précipités étant extrêmement marquée. Préparés comme il l'a décrit, les précipités sont parfaitement d'une couleur uniforme pour une même quantité de bismuth et il ne croit pas que les remarques de M. Renwick sur l'iodure de mercure puissent s'appliquer à son procédé d'analyse.

Sur le dosage de la formaldéhyde.

Par **M. L. Vanino.**

J'ai déjà dernièrement traité cette question, dans le *Pharm. Centralb.* (*Ph. C.* XLIV [**1903**], 75). J'ai dit que la méthode iodométrique de Romjin se recommandait, plus que toutes les autres, à l'usage des déterminations pharmaceutiques. Mais depuis lors, de nouvelles méthodes sont venues s'ajouter aux anciennes ; il est donc devenu de toute nécessité de revoir la question, c'est ce que je me propose de faire dans la communication présente.

En 1901, Peska a publié dans la *Chemiker Zeitung* (*Ch. Z.*, **1901**, p. 743 ; *Ph. C.* XLII [**1901**], 651) une note dont je vais reproduire l'extrait suivant.

On pèse avec beaucoup de précision 5 grammes de formaldéhyde et on les dilue dans 500 d'eau. On en prélève 5 centimètres cubes, on leur ajoute 20 centimètres cubes d'une solution déci-normale d'iode et 5 centimètres cubes d'une solution normale de soude caustique, et on abandonne le mélange à lui-même. Au bout de 15 minutes, on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution normale d'acide chlorhydrique et on dose l'excès d'iode. Il n'est pas nécessaire de peser 5 grammes de formaldéhyde, on peut en prendre 5 centimètres cubes et déduire finalement, par le calcul, du pourcentage en volume le pourcentage en poids. Peska prétend que les résultats obtenus par la méthode iodométrique sont en accord avec ceux obtenus par la méthode à l'ammoniaque, avec la seule condition que toutes les mesures de volume et de poids aient été effectuées avec précision. Cette précaution ne doit pas être négligée, vu les petites quantités de formaldéhyde employées.

Une seconde note a été publiée par la Société de chimie industrielle (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, **1900**, p. 60 ; Vanino et Seitter, *Formaldéhyde*, p. 21). Elle recommande le procédé suivant :

On intraduit dans un flacon de 200 centimètres cubes bouché à l'émeri 30 centimètres cubes d'une

solution normale de soude caustique et 5 centimètres cubes de la solution diluée de formaldéhyde. On verse dans le mélange avec une burette graduée 40 à 70 centimètres cubes d'une solution 1/5 normale d'iode, jusqu'à ce que la liqueur se colore en jaune vif. On prend soin d'agiter le mélange tout le temps que l'opération se fait. Ceci fait, on ferme le flacon, on l'agite de nouveau pendant 1 minute, on ajoute 40 centimètres cubes d'une solution normale d'acide chlorhydrique et on dose l'excès d'iode par une solution déci-normale de thiosulfate. Un empois d'amidon sert de réactif indicateur. La réaction se fait suivant la formule que voici :

$$HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + 3\,NaOH + 2\,I = HCOONa + 2\,NaI + 2\,H^2O$$

Il en résulte que 1 centimètre cube de la solution normale d'iode correspond à 0,015 gr. de formaldéhyde.

Je me suis toujours servi, pour mes recherches personnelles, de la méthode préconisée par la Société et j'ai toujours obtenu d'excellents résultats. J'affirme, avec des preuves expérimentales à l'appui, que la quantité d'iode à ajouter n'est jamais de 70 centimètres cubes juste, mais qu'elle est située entre 40 et 70° ; je suis en ceci d'accord avec ce qui a été publié dans le *Zeitchr. f. anal. Chemie*, **1900**, p. 60, et avec mes publications antérieures sur la formaldéhyde (*Chem. Ztg*, **1903**, N° 92). Il ne peut pas y avoir de doute sur la quantité d'iode à ajouter, on n'a qu'à suivre textuellement la marche indiquée par le procédé, et qui consiste à verser la solution d'iode jusqu'à ce qu'une coloration jaune vive apparaisse. Pour ne pas avoir à employer de grandes quantités d'iode, on fera bien de n'opérer qu'avec des solutions de formaldéhyde très diluées, à 2 °/₀ au plus.

Je veux rappeler une seconde méthode, qui peut être effectuée avec des solutions pharmaceutiques. Il s'agit de l'ancienne méthode de Zegler qui repose sur la décomposition des aldéhydes par les alcalis.

La réaction se passe suivant la formule

$$2\,HCOH + NaOH = HCOONa + CH^3OH$$

Le procédé a été décrit pour la première fois dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* La liqueur à titrer est introduite dans un flacon bouché à l'émeri, on ajoute un poids déterminé de la solution normale ou demi-normale ; on laisse le mélange pendant deux jours au bain-marie en le chauffant, d'abord doucement, et en portant la température jusqu'à 80° pendant les quelques dernières heures. On dose l'excès de soude par une solution demi-normale d'acide sulfurique.

Ce procédé a, depuis sa publication, subi d'importantes modifications. C'est ainsi que la société de chimie industrielle ne recommande plus de chauffer doucement le mélange au bain-marie pendant deux jours, mais elle propose le mode opératoire suivant (*Zeitschr. f. anal. Chemie*, **1900**, p. 60) : Dans un flacon à parois résistantes et à goulot rétréci d'une contenance d'environ 250 centimètres cubes, on introduit 50 grammes d'une solution normale de soude caustique et 5 grammes de la solution de formaldéhyde à analyser. On ferme le flacon avec un bouchon de caoutchouc qu'on attache, pour plus de sûreté, avec une ficelle. On place alors le flacon dans un bain-marie de telle façon qu'il plonge dans l'eau jusqu'au goulot ; et on l'y abandonne pendant 7 heures, en maintenant la température à 85-87° C. Ceci fait, on retire le flacon du bain-marie, on le laisse se refroidir et on dose, au moyen d'une solution normale d'acide chlorhydrique, la soude en excès. On se sert de la phtaléine du phénol comme indicateur. 1 centimètre cube correspond à 0,06 gr. de formaldéhyde.

Smith (*Amer. journ. of. Pharm.*, **1898**, (86) *Ph. C.* XXXIX [**1898**]. p. 283, et *Zeitschr. f. anal. Chemie*, **1900**) recommande le mode opératoire suivant : 3 grammes de la substance à analyser sont introduits dans un ballon de 50 centimètres cubes. On ajoute 25 centimètres cubes d'une solution normale de soude caustique, on ferme soigneusement le ballon, on l'enveloppe dans une toile et on maintient pendant une demi-heure dans l'eau très chaude. On le refroidit ensuite, et on dose l'excès d'alcali, au moyen d'une solution normale d'acide sulfurique et de la phénolphtaléine, comme indicateur. Le même auteur affirme que cette méthode perd beaucoup de sa valeur, toutes les fois où la liqueur à doser contient de l'alcool méthylique et surtout de l'acétone. En outre, son emploi, d'après l'auteur, présente le désavantage de pouvoir déterminer des explosions.

Les recherchesde Blank et Finkenbeiner, méritent une mention particulière sur la méthode en question. Ils écrivent : La méthode qui consiste à chauffer la formaldéhyde avec de la soude caustique fournit des résultats qui sont, dans certaines conditions, en accord avec les résultats, obtenus par la méthode à l'iode et à l'eau oxygénée ; toutefois, son emploi n'est pas sans présenter des inconvénients : elle aboutit souvent à des chiffres trop petits, ce qui se traduit extérieurement parle jaunissement du produit de la réaction (*Chem. Ztg.*, **1901**, p. 794). En ce qui concerne toutes ces affirmations, je remarque qu'au cours de toutes les expériences que j'avais l'occasion de faire — expériences personnelles ou imitées de celles que la Société de chimie industrielle a effectuées d'après Smith — j'ai souvent obtenu des chiffres trop petits, mais à part une seule fois, je n'ai jamais observé le jaunissement dont parlent Blank et Finkenbeiner. Il reste toujours établi que le titre trouvé est inférieur au titre cherché ; Smith attribue la cause de l'erreur à la présence de l'alcool méthylique. Si c'est vrai, la méthode n'a aucune valeur pratique, pour le dosage de la formaldéhyde dans les produits de commerce, étant donné que ceux-ci contiennent toujours de l'alcool méthylique.

Je n'ai jamais vu d'explosion se produire en opérant avec des flacons de 600 centimètres cubes ; à mon avis tout danger d'explosion peut être évité, à condition qu'on se serve de flacons suffisamment grands et à parois résistantes. Pour plus de sûreté, on fera bien de prendre la précaution d'envelopper le flacon dans une toile et de ne conduire l'opération que dans le verre dur.

Je prenais 5 ou 10 centimètres cubes d'une solution à 2 % de formaldéhyde. La marche de la réaction différait suivant que j'opérais à froid ou à chaud : dans le premier cas il fallait 48 heures pour transformer à peine la moitié de la formaldéhyde ; la réaction était, au contraire, finie au bout de deux heures et demie si je chauffais la liqueur à 100°. Les résultats concordaient parfois avec ceux obtenus par la méthode de Romjin, mais souvent ils leur étaient inférieurs. Les résultats restaient les mêmes si j'opérais suivant la méthode de Smith.

Si on oppose donc, aux méthodes qui viennent d'être examinées, celle de Romjin, on voit qu'elle s'en distingue avantageusement, par les résultats plus concordants qu'elle fournit ; de même que par le temps plus court qu'elle demande pour être exécutée. Pour les autres méthodes dont j'ai parlé dans ma première publication, j'y reviendrai plus tard.

Sur l'analyse des récipients étamés.

Par **M. Utz**

(*Oesterreichische Chemiker. Zeitung*, **1904**, p. 271.)

Conformément au paragraphe premier de la loi autrichienne du 25 juin 1887, sur la vente des objets renfermant du zinc et du plomb, les récipients destinés aux aliments et aux boissons ou à la mesure des liquides ne doivent pas :

1° Etre totalement ou en partie en plomb ou en un alliage renfermant plus de 10 % de plomb ;

2° Etre étamés à l'intérieur avec un alliage renfermant plus de 1 % de plomb, ni être soudés avec une soudure à plus de 10 % de plomb.

Les boîtes de conserves doivent être conformes à ces prescriptions.

Jusqu'ici on analysait ces objets en en traitant un morceau, ou de la limaille obtenue en en râpant l'intérieur, avec de l'acide azotique concentré, on diluait avec de l'eau, on filtrait l'acide métastannique et on dosait le plomb dans le filtratum. Cette méthode est incommode, du fait que l'acide stannique passe, comme on le sait, facilement à travers le filtre. Ayant eu beaucoup d'analyses de ce genre à faire j'ai cherché à établir une méthode de dosage plus expéditive. Celle que j'ai choisie est basée sur le procédé préconisé par Nissenson et Crotogino (*Chem. Zeit.* **1902**, p. 984) pour dissoudre les alliages d'étain, les auteurs emploient l'acide sulfurique au lieu d'acide azotique. D'après mon expérience voici le mode opératoire le meilleur.

On place dans un petit ballon d'Erlenmeyer de 50 centimètres cubes de capacité, 0,5 gr. environ de l'alliage à étudier ou de l'étamage raclé au couteau. On ajoute 7-8 centimètres cubes d'acide concentré et l'on chauffe sur une toile métallique, avec une petite flamme pour éviter les soubresauts du liquide. Au bout de quelques temps, si la dissolution est complète, c'est que l'alliage ne renferme pas de plomb. Souvent le liquide n'est pas d'un beau jaune clair mais brun foncé. Cela provient de graisse restée adhérente au métal ou de grains de charbons déposés pendant l'étamage. Si le liquide n'est pas limpide mais s'il se dépose peu à peu un précipité lourd en plus ou moins forte proportion, c'est que le métal renfermait du plomb.

Le dosage quantitatif s'effectue comme il suit :

On additionne la solution sulfurique de 20 centimètres cubes environ d'oxalate d'ammonium au 1/20 et de 20 centimètres cubes d'alcool. On laisse déposer et l'on filtre, on lave le sulfate de plomb à l'alcool dilué. Après dessication on sépare le précipité du filtre on calcine celui-ci à part et on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique puis on lui ajoute le sulfate, on porte au rouge et on pèse. Le poids de sulfate multiplié par 0,683 donne le poids de plomb.

Sur la détermination de la valeur du peroxyde de sodium.

Par **M. H. Grossmann.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIX, p. 137.)

On trouve dans la littérature chimique différentes méthodes pour déterminer la valeur du peroxyde de sodium, valeur qui, évidemment, ne dépend que de la quantité d'oxygène qui peut être mise en liberté. Mais une grande partie de ces méthodes sont inexactes, parce qu'en mettant en contact du peroxyde de sodium solide avec des réactifs aqueux, il y a mise en liberté d'oxygène à l'état moléculaire, qui échappe ainsi au dosage.

Cet inconvénient ne se retrouve pas dans la méthode de dosage gazométrique que Lunge avait proposée, il y a bien des années déjà, pour tous les peroxydes, mais qu'il n'avait pas spécialement examinée au point de vue de l'analyse du peroxyde de sodium. Ceci a été fait par Archbutt (1). Cet auteur, ayant employé le nitromètre de Lunge, a constaté que l'eau seule n'est pas à même de décomposer

(1) *Analyst*, **1895**, XX, 3 ; *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **1895**. XIV, 153.

complètement le peroxyde de sodium ; mais le décomposition est complète, lorsqu'on ajoute une trace de nitrate de cobalt, pour activer le dégagement d'oxygène.

De cette manière, la réaction

$$Na^2O^2 + H^2O^2 = 2NaOH + O$$

est quantitative.

E. Rupp (1) a perfectionné l'analyse du peroxyde de sodium par voie titrimétrique, en transformant le peroxyde de sodium, au moyen d'hydrate de baryum, en peroxyde de baryum plus stable et en évaluant ce dernier par voie iodométrique. Il a obtenu, de cette manière, des résultats parfaitement concordants, mais de 6-8 °/₀ inférieurs à ceux que donne la méthode d'Archbutt. Il m'a été donné de confirmer la manière de voir de Rupp. Selon cet auteur, la différence des résultats obtenus par sa méthode et ceux fournis par le procédé d'Archbutt est due à ce que le peroxyde de sodium du commerce renferme peut-être du sodium à un degré d'oxydation supérieur, combinaison qui mettrait en liberté l'excès d'oxygène dans la transformation en peroxyde de baryum.

Cette supposition est aussi vraisemblable qu'une autre, à savoir que le peroxyde de sodium du commerce ne renferme que du Na^2O^2, mais en le traitant par $Ba(OH)^2$, une petite quantité d'oxygène est mise en liberté et échappe ainsi au dosage. Comme nous verrons plus loin, il y a réellement dans cette opération dégagement d'oxygène libre pur. Il n'est pas aisé de dire si ce fait est dû à la réaction $Na^2O^2 + H^2O = 2NaOH + O$, ou bien s'il est déterminé par la réaction.

$$Na^2O^4 + Ba(OH)^2 = BaO^2 + 2NaOH + O^2$$

Mais cette question n'a aucune importance pratique, parce que, au point de vue de la détermination de la valeur du peroxyde de sodium, on ne doit se préoccuper que de la quantité d'oxygène mise en liberté, que cet oxygène provienne de Na^2O^2 ou qu'il soit dû à Na^2O^4. On devra donc avoir recours de préférence aux méthodes qui tiennent compte de la totalité d'oxygène, en rapport avec Na^2O^2. J'ai essayé les différentes méthodes proposées et j'y ai introduit certains perfectionnements, de manière à augmenter leur exactitude.

Je vais passer en revue les résultats de mes recherches.

A. *Méthodes titrimétriques*. — Le procédé le plus simple consistait à introduire une quantité pesée de peroxyde de sodium dans un volume mesuré de permanganate de potassium, acidifié et de force connue, et à titrer en retour l'excès de permanganate non consommé. Mais semblable procédé n'est pas réalisable, parce qu'en jetant le peroxyde solide dans la solution de permanganate, une réaction violente se produit et une grande quantité d'oxygène se dégage et échappe au dosage. La dilution du peroxyde pour un corps indifférent, tel le chlorure de sodium, n'a pas donné un résultat meilleur, et il en était de même en refroidissant la solution de permanganate à 20° dans un mélange réfrigérant. En combinant ces deux moyens, c'est-à-dire fort refroidissement de la solution et addition de beaucoup de chlorure de sodium au peroxyde, il a été au moins possible d'obtenir des résultats concordants. Il a été essayé, dès lors, de transformer au préalable le peroxyde de sodium en peroxyde d'hydrogène et de doser ce dernier par les procédés connus. Dans ce but, on a opéré de la manière suivante.

a) 200 centimètres cubes d'eau ont été refroidis dans un mélange réfrigérant, à 15°, et la glace formée a été remuée, de manière à ce qu'elle fût à l'état de grains. Dans la bouillie glacée, on a jeté, par petites portions à la fois et en agitant sans cesse, le peroxyde de sodium pesé intimement mélangé au préalable avec 50 fois son poids de chlorure de sodium pur, pulvérisé et déshydraté. La température s'abaissait de quelques degrés encore.

Le mélange a été abandonné au repos, jusqu'à fusion de la glace. Il a été alors acidifié par l'acide sulfurique étendu et titré au caméléon demi-normal. 1 gramme de peroxyde consommait 41,70-41,67 centimètres cubes de caméléon, ce qui équivaut à 0,1668-0,1667 gramme d'oxygène.

b) Dans un second essai, un mélange de 100 centimètres cubes d'eau et de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué a été refroidi comme précédemment, et additionné du mélange de peroxyde et de chlorure de sodium. 1 gramme de peroxyde consommait ici 41,18-41,28 centimètres de caméléon, ce qui correspond à 0,1647-0,1651 gramme d'oxygène.

c) En vue du dosage titrimétrique direct, un mélange de 40 centimètres cubes de caméléon demi-normal, de 40 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué et de 200 centimètres cubes d'eau a été refroidi comme on l'a décrit plus haut, et, après y avoir introduit le mélange de peroxyde et de chlorure, on a ajouté une solution titrée de sulfate ferreux, dont l'excès a été déterminé par le caméléon.

1 gramme de peroxyde consommait 38,18-41, 96-35, 24-36-97 centimètres cubes de permanganate, ce qui représente 0,1327-0,1678-0,1406-0,1479 gr. d'oxygène.

Il est clair que ce procédé est tout à fait impropre, tandis que les procédés décrits en *a* et en *b* donnent des résultats sensiblement constants.

d) La voie iodométrique a été essayée également. Une solution acidifié d'iodure de potassium a été refroidie comme précédemment et additionnée du mélange de peroxyde et de chlorure. Après fusion de la glace, l'acide a été neutralisé par le bicarbonate de sodium et l'iode mit en liberté a été déterminé au moyen d'une solution déci-normale d'arsenic, dont il a été employé, pour 1 gramme de peroxyde, 200 et 189,49 centimètres cubes, correspondant à 0,1605 et 0,1519 gr. d'oxygène.

e) Il a été procédé ensuite selon Rupp. Seulement, le peroxyde de sodium a été rapidement recouvert de la solution saturée d'hydrate de baryum dans le petit récipient à décomposition d'un nitromètre de Lunge, et cela pour constater si cette opération n'est pas accompagnée d'un dégagement d'oxygène. Le traitement ultérieur a été fait rigoureusement suivant Rupp.

Voici les résultats de ces essais, résultats calculés sur 1 gramme de peroxyde.

---

(1) *Arch. Pharm.*, **1902**, 240, 437.

Oxygène préalablement mis en liberté		Oxygène trouvé par titration	Oxygène total
centimètres cubes	grammes	grammes	grammes
21,59	0,0308	0,1658	0,1966
21,29	0,0304	0,1651	0,1955
21,20	0,0303	0,1656	0,1957

B. *Méthodes gazométriques.* — Pour toutes ces méthodes, il a été fait usage d'un volumètre à gaz de Lunge, avec appareil à décomposition, mais d'une manière un peu différente que ne le fait Archbutt. Cet auteur introduit la substance dans le récipient interne et le réactif de décomposition dans l'espace externe tandis qu'au contraire, on doit selon Lunge, loger la substance dans l'espace externe et verser le réactif dans le récipient interne, et c'est en inclinant la petite bouteille qu'on fait couler le réactif sur la substance. Il est certain qu'il est préférable d'opérer de cette manière, car on a ainsi la certitude qu'aucune portion de la substance n'échappe à la décomposition. L'introduction du peroxyde dans le petit flacon et la réunion avec le volumètre doivent être faites aussi rapidement que possible, de peur que le peroxyde, absorbant avec avidité l'humidité de l'air, n'éprouve une perte en oxygène.

a) Bien qu'il ne fût pas à prévoir que la décomposition serait complète sans l'addition d'un catalyseur, des essais ont été faits avec de l'eau seule, soit 15 centimètres cubes.

Les résultats sont rapportés à 1 gramme de peroxyde et les volumes de gaz sont réduits à 0° et 760 millimètres.

62,70 centimètres cubes. . . . . 0,0896 grammes d'oxygène
82,25 » . . . . 0,1175 » »
94,72 » . . . . 0,1353 » »
82,70 » . . . . 0,1182 » »
67,00 » . . . . 0,0957 » »

La décomposition est donc tout à fait irrégulière et incomplète.

b) 15 centimètres cubes d'eau, en mélange avec l'acide sulfurique dilué au dixième.

113,97 centimètres cubes . . . . 0,1629 grammes d'oxygène
017,10 » . . . . 0,1710 » »

La décomposition est beaucoup meilleure, mais encore toujours incomplète.

c) 15 centimètres cubes d'eau additionnés de 2 gouttes de solution saturée de nitrate de cobalt.

132,13 centimètres cubes . . . . 0,1888 grammes d'oxygène
132,62 » . . . . 0,1895 » »
131,42 » . . . . 0,1878 » »

d) Eau + 1/10 H^2SO^4 + 2 gouttes de nitrate de cobalt.

132,30 centimètres cubes . . . . 0,1890 grammes d'oxygène
132,61 » . . . . 0,1895 » »
132,00 » . . . . 0,1886 » »

e) Mousse de platine (préparée d'après Winckler) en suspension dans 15 centimètres cubes d'eau.

26,93 centimètres cubes . . . . 0,1813 grammes d'oxygène
130,31 » . . . . 0,1862 » »
125,54 » . . . . 0,1794 » »
125,10 » . . . . 0,1788 » »

f) Solution d'or colloïdal 40,00 c. c. d'oxygène.

g) Solution de platine colloïdal 35,00 c. c. d'oxygène.

Les meilleurs résultats sont donc obtenus d'après les procédés *c* et *d*, c'est-à-dire en présence d'une trace de nitrate de cobalt, comme le recommande Archbutt. Comme les résultats consignés en *c* concordent avec ceux de *d*, faits en présence d'acide sulfurique, il n'est pas nécessaire d'ajouter ce dernier. Cependant il est plus commode d'employer, pour environ 0,5 gr. de peroxyde, 15 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué avec 2-3 gouttes de solution saturée de nitrate de cobalt, parce qu'en faisant usage d'eau seule, l'hydrate de cobalt mis en liberté souille les parois du vase. Les catalyseurs des essais *e*, *f* et *g* peuvent être considérés comme sans valeur, au point de vue de la décomposition du peroxyde de sodium.

En résumé donc, il faut donner la préférence à la méthode gazométrique, telle qu'elle est recommandée ici, pour déterminer la valeur du peroxyde de sodium.

Quelques essais ont prouvé qu'il est impossible d'employer le permanganate de potassium pour le dosage gazométrique de l'oxygène dans le peroxyde de sodium.

Sur le peroxyde de sodium technique.

Par **M. E. Rupp.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIX, p. 443.)

Dans l'article précédent, Grossmann, passant en revue les différentes méthodes d'analyse du peroxyde de sodium, rend également compte de la méthode iodométrique, avec transformation préalable du peroxyde de sodium en peroxyde de baryum, méthode que j'avais précédemment décrite. Les résultats obtenus par lui concordent avec les miens, mais ils sont de 10 % environ inférieurs à ceux que fournit la méthode gazométrique d'Archbutt. J'y ai vu indirectement la preuve de la présence d'une certaine quantité d'oxydes superieurs dans le peroxyde de sodium technique et j'ai dit. « Ce n'est que le degré d'oxydation Na^2O^2 qui réagit dans l'hydrate de baryum, mais nullement la combinaison Na^2O^3, qui pouvait être en présence, ou la combinaison Na^2O^4 correspondant au tétroxyde de potassium bien connu. Ces derniers sont décomposés par l'eau même en présence de $Ba(OH^2)$, avec mise en liberté d'oxygène et ils sont évalués à l'état de Na^2O^2 ou de BaO^2.

$$Na^2O^4 + Ba\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = BaO^2 + 2\,O + 2\,NaOH$$

Et en effet, en recouvrant le peroxyde de sodium du commerce d'eau de baryte, on constate un dégagement d'oxygène, très faible il est vrai, mais se continuant pendant quelques minutes et parfaitement perceptible à l'oreille. »

En ce qui concerne la différence, Grosmann émet la supposition « que le peroxyde de sodium du commerce ne renferme que du Na^2O^2, mais en le traitant par $Ba(OH^2)$, une petite quantité d'oxygène est mise en liberté et échappe ainsi au dosage ». Sans examiner de plus près cette question, qui n'a aucune valeur pour ses recherches, il opère la transformation de Na^2O^2 par l'eau de baryte dans le petit flacon de décomposition d'un nitromètre de Lunge, pour constater si cette opération n'est pas « accompagnée d'un dégagement d'oxygène ». Or, d'après le passage cité plus haut, il n'est pas douteux qu'un dégagement d'oxygène a lieu, et j'estime que la constance des volumes mesurés constitue une donnée importante pour résoudre la question de la composition du peroxyde de sodium. Grossmann a constaté que des 100 % d'oxygène du peroxyde :

	84,34 %	sont trouvés par titrimétrie	15,16 %	échappent à l'état gazeux
	84,40 »		15,60 »	
	84,50 »		15,50 »	
Moyenne. . .	84,42 %		15,59 %	

Ces valeurs peuvent être considérées comme concordantes entre elles. Il m'a semblé qu'il était bien difficile d'admettre que les résultats titrimétriques et les quantités d'oxygène gazeux seraient si constants, si ces valeurs étaient déterminées par une décomposition plus ou moins fortuite du peroxyde sous l'influence de l'eau de la solution d'hydroxyde de baryum. On pourrait supposer, à la rigueur, que dans des conditions de travail toujours identiques, les écarts soient les mêmes, mais dans les essais dont il est question ici, les quantités de substance mises en œuvres varient d'un essai à l'autre.

J'ai eu, moi-même, l'occasion d'examiner des produits dont les valeurs gazométriques, déterminées selon Archbutt, étaient de 7-11 % supérieures aux valeurs titrimétriques, mais les résultats d'une même série d'essais étaient parfaitement constants, bien que les prises d'essai variassent de 0,2 à 0,35 gr. Je serais tenté de voir dans tout ceci une confirmation de la supposition qu'on trouve dans le peroxyde de sodium techniques différentes peroxydes.

Il me paraît que les différences entre les deux procédés de dosage, gazométrique et titrimétrique, diminuent avec le temps, pour un seul et même produit. Les essais antérieurement faits par moi ne permettent pas encore de tirer, à ce point de vue, des conclusions certaines, et il serait à souhaiter que de nouveaux essais soient faits dans cette direction. Si les différences diminuent réellement, on aurait une preuve nouvelle de la présence d'oxydes supérieurs. La preuve la plus importante de la présence d'oxydes supérieurs dans le peroxyde de sodium est fournie, selon moi, par les recherches de A. Bach (1) sur l'eau oxygénée de diverses provenances. Cet auteur a montré que certains échantillons d'eau oxygénée, décomposés par le permanganate de potassium, mettent en liberté un volume d'oxygène plus grand que celui qui correspond au permanganate employé. Il en conclut qu'on est ici en présence, à côté de H^2O^2, d'hydroperoxydes supérieurs H^2O^4, H^2O^3. Cette particularité s'observe, entre autres, dans l'eau oxygénée préparée, en partant de tétroxyde de potassium ou de peroxyde de sodium du commerce. On doit admettre que, dans ce dernier cas, les hydroperoxydes supérieurs proviennent des combinaisons Na^2O^3 et Na^2O^4 contenues dans la matière première employée.

Je suis parfaitement d'accord avec M. Grossmann, que le procédé de dosage gazométrique doit l'emporter pour les besoins de la pratique courante, lorsqu'il s'agit uniquement de déterminer la quantité d'oxygène mis en liberté, que cet oxygène provienne de Na^2O^2 ou d'oxygène supérieur.

Le dosage titrimétrique ne renseigne, selon moi, que sur Na^2O^2 (primaire et secondaire). En combinant les deux méthodes, on pourra déterminer le rapport qui existe entre le bioxyde et l'oxyde supérieur, en admettant que ce dernier a été reconnu comme corps bien défini, et point un mélange de Na^2O^3 et Na^2O^4.

Une preuve irrécusable de la présence d'oxydes supérieurs serait immédiatement donnée, si on réussissait à préparer un peroxyde de sodium dit à 100 %. En présence de trioxyde ou de tétroxyde, la valeur gazométrique en oxygène, calculée pour Na^2O^2, devrait alors dépasser 100 %.

(1) *Ber. d. Chem. Ges.*, **1900**, XXXIII, 1506.

CHIMIE AGRICOLE

Développement de l'industrie des superphosphates depuis ses origines jusqu'à nos jours

Par **M. Klippert**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, p. 321.)

Je me propose de retracer ici les différentes évolutions successives qui ont amené la fabrication des engrais chimiques, et en particulier celle des superphosphates, au degré de perfection qu'elle a atteint actuellement.

Je rappellerai d'abord que notre industrie est basée sur la remarquable théorie de Justin von Liebig. Ce célèbre chimiste est le premier qui se préoccupa de restituer au sol les constituants minéraux et, en particulier, l'acide phosphorique que lui enlèvent les récoltes. Il ne se borna pas à recommander l'emploi de la poudre d'os comme engrais ; on importait à cette époque de grandes quantités de guanos en Allemagne. Ces guanos étaient pauvres en azote, mais riches en phosphore ; Liebig reconnut que cet acide phosphorique ne devenait assimilable par les plantes qu'avec une extrême lenteur et fut ainsi amené à recommander de les désagréger au préalable.

D'autre part, on avait déjà fait, en Angleterre et en Allemagne, quelques essais de traitement de la poudre et des cendres d'os par l'acide sulfurique. Cette méthode de fabrication reçut une vive impulsion de l'appui de Liebig et fut adoptée par un grand nombre d'industriels. Les premières fabriques de superphosphate s'établirent d'abord dans le voisinage des centres industriels pouvant leur fournir en grandes quantités et à bon marché de l'acide sulfurique impur, laissé comme résidu par l'industrie minière. Peu de temps après, la fabrication des superphosphates devient indépendante de cette source d'acide sulfurique, soit que les fabricants fabriquent eux-mêmes l'acide sulfurique dont ils ont besoin, soit qu'ils le tirent d'une fabrique existant dans leur voisinage.

Ce que je me propose de décrire ici, c'est précisément le développement progressif des procédés de fabrication des superphosphates.

La théorie de cette fabrication, c'est-à-dire la réaction chimique qu'elle a pour base, est en elle-même d'une extrême simplicité. Les matières premières employées pour cette fabrication, c'est-à-dire les phosphates naturels, contiennent surtout de l'acide phosphorique sous forme de phosphate tribasique de chaux, sel insoluble dans l'eau et par suite non assimilable par les plantes. Le problème qui se pose dans la fabrication des superphosphates est de transformer cet acide phosphorique des phosphates naturels en un sel soluble ; on arrive à ce résultat en traitant ces derniers par l'acide sulfurique. Les deux tiers de la chaux se combinent à l'acide sulfurique pour donner du sulfate de calcium, tandis que le dernier tiers reste seul combiné à l'acide phosphorique sous forme de phosphate monobasique ou acide, sel facilement soluble dans l'eau et par suite directement assimilable par les plantes. Le nouveau produit obtenu est appelé superphosphate. Conformément à la simplicité du processus chimique à réaliser, les premières fabriques de superphosphates étaient d'une rusticité primitive. Jusqu'en 1870, il existait un grand nombre de fabriques de ce genre, qui préparaient déjà de grandes quantités de superphosphates, mais qui ne méritaient guère le nom de fabriques, au sens actuel de ce mot.

Si nous voulons nous faire une idée de l'organisation de ces fabriques, nous devons faire abstraction de toute installation de machinerie. Les bâtiments comprennent seulement trois hangars, l'un servant à emmaganiser le phosphate brut, l'autre à l'attaquer par l'acide sulfurique et le troisième à la conservation du superphosphate avant la vente. Pour donner à l'ensemble un aspect un peu plus industriel, le toit du hangar servant au traitement par l'acide est percé de quelques ouvertures servant à l'évacuation des gaz et des vapeurs dégagés pendant l'opération. L'outillage est tout ce qu'il y a de plus rudimentaire : quelques pelles, pioches, quelques brouettes et quelques tamis. L'installation intérieure comprend un réservoir à acide sulfurique doublé de plomb, quelques récipients analogues servant à mesurer l'acide et 3 ou 4 fosses de forme ronde ou carrée creusées dans le sol. Ces fosses servant à l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique étaient d'abord construites en briques réfractaires protégées de l'action de l'acide par ébullition avec du goudron et maçonnées avec un mastic à base de goudron.

Plus tard, on employa simplement des briques très cuites et, par la suite, on réalisa un nouveau progrès enayant recours à des cuves en fonte à parois épaisses (26 millimètres) également placées dans le sol.

La marche de l'opération était la suivante :

On commençait par faire couler dans la fosse une quantité déterminée d'acide sulfurique à 52-56° Bé ; en même temps, on pesait la quantité nécessaire de phosphate en poudre et l'on en formait un tas à proximité de la fosse. Pendant que trois ouvriers remuaient l'acide au moyen de râbles en fer, un quatrième y jetait peu à peu le phosphate à la pelle. La masse s'épaississait rapidement et devenait compacte avant que le phosphate ne fût entièrement ajouté. Pour obtenir malgré cela un mélange homogène, le tout était repris à la pelle et rassemblé à l'une des extrémités de la fosse, puis à l'autre. Le superphosphate brut était alors transporté à la brouette dans le magasin et entassé en grand tas. On

(1) Conférence faite à Berlin le 26 janvier 1905, à l'occasion du vingt cinquième anniversaire de la fondation de l'Association allemande des fabricants d'engrais.

l'abandonnait ainsi pendant quatre semaines environ, temps au bout duquel il était tamisé à la main. Le superphosphate était alors prêt à être expédié au consommateur. Le tamisage s'effectuait sans laisser de résidu lorsque l'attaque par l'acide avait été bien conduite ; de plus, les parties agglomérées étaient brisées à la pelle de façon à les obliger à passer à travers les mailles du tamis. Cette façon de faire, employant uniquement le travail manuel fournissait en général un produit relativement sec, assez fin, facile à épandre et bien attaqué par l'acide, mais il arrivait de temps à autre que cet état idéal était loin d'être atteint. Le travail du phosphate sans l'aide d'aucun appareil mécanique n'était rendu possible que parce que les matières premières nécessaires étaient achetées à l'état pulvérisé ou tout au moins assez fines pour qu'un tamisage suffise pour séparer les parties trop grosses qu'elles contenaient. Ces dernières étaient alors écrasées par traitement avec un moulin à cylindres mû à la main.

L'acide employé était exclusivement l'acide sulfurique commercial provenant des fabriques les plus voisines. Les phosphates traités étaient surtout de la poussière de noir animal provenant des sucreries et du guano de Backer. Ce guano peut être considéré comme le type de toutes les sortes de guanos des îles de l'Océan Pacifique : Malden, Jarvis, Nowland, Fanning, Sydney, etc. Toutes ces matières étaient en poudre plus ou moins fine contenant une quantité variable, mais toujours assez faible de masses agglomérées ; on pouvait donc leur appliquer le travail manuel décrit plus haut. Le guano de Mejillonès que l'on importa en grandes quantités en 1871 put être traité de cette même façon. Mais l'on commençait déjà à ressentir de grands inconvénients lors du tamisage et l'on songea dans quelques fabriques à employer les meules, les cylindres et les bocards en bois, au traitement préalable du superphosphate. Ce fut là la première introduction des appareils mécaniques de broyage dans cette industrie.

Ce n'est que lorsque l'on eut à traiter des phosphates présentant les caractères d'un minéral et se trouvant sous forme de blocs assez durs et souvent gros que l'on eut recours à d'autres appareils de broyage. Les premiers phosphates de ce genre apparus sur le marché furent les phosphorites, le guano du Mexique, l'apatite du Canada et de la Norvège, les phosphates de la Caroline du Sud, de Curaçao, d'Aruba, les cendres d'os, etc. Peu de temps avant 1870, nous commençons à trouver les concasseurs à mâchoires, les moulins à cylindres, les appareils de tamisage à côté des moulins à meules. On reconnut vers cette même époque que la finesse de broyage du phosphate brut a une influence essentielle sur la marche de l'attaque par l'acide sulfurique. L'attaque est d'autant plus complète et le superphosphate d'autant plus sec que la matière première est plus finement broyée. L'introduction du désintégrateur (broyeur Karr) dans les fabriques d'engrais permet de résoudre le problème du broyage et du tamisage du superphosphate brut. Ces appareils ne fonctionnèrent naturellement pas partout à la satisfaction des fabricants ; on sait en effet que seul le superphosphate convenablement attaqué n'empâte pas ces appareils et leur permet de conserver leur bon rendement. Jusqu'en 1880 environ, les fabriques de superphosphate possédaient une installation pour le broyage du phosphate brut et un désintégrateur; ces appareils étaient généralement mûs par une locomobile.

Quelques usines seules possédaient un générateur de vapeur et une machine à vapeur fixe ; ces usines étaient précisément celles où l'on avait prévu le rapide développement que devait prendre par la suite l'outillage mécanique.

Il est intéressant de se demander de quelle manière s'effectuait l'attaque par l'acide et sur quel principe était basée sa conduite. Chaque fabrique possédait-elle un chimiste capable de déterminer scientifiquement la proportion d'acide à employer dans chaque cas ou bien déterminait-on cette proportion par un procédé purement empirique ? Au cours de cette première période de la fabrication des superphosphates, le négociant était son propre chimiste. Il attaquait plusieurs échantillons d'un même guano par des quantités variables d'acide sulfurique, puis abandonnait la matière à elle-même pendant quelques temps.

L'échantillon qui lui paraissait le mieux réussi était alors envoyé à un laboratoire d'analyse ou à une station agronomique. On se basait alors sur la recette ainsi obtenue pour recommencer la même série de tâtonnements lorsque l'on avait à traiter une nouvelle livraison de guano. Il est facile de concevoir que cette manière de faire exposait le fabricant à commettre des erreurs grossières et fréquentes. Cependant, cette façon de faire était appropriée aux conditions de la fabrication qui n'était nullement continue. Beaucoup de fabriques devaient se borner à ne travailler que 3 mois au printemps et 3 mois en automne.

Malgré la bonne qualité de phosphates ne renfermant que peu d'oxyde de fer et d'alumine, la nécessité d'un contrôle analytique permanent se faisait de plus en plus sentir. En 1860, quelques usines isolées avaient seules un chimiste ; la nécessité de garantir la richesse en acide phosphorique des engrais livrés au commerce et de vaincre les difficultés de fabrication amena peu à peu toutes les fabriques à s'aider des conseils d'un chimiste et cette adoption devint à peu près générale vers 1880. Ceci était devenu d'autant plus nécessaire qu'en raison de la concurrence toujours croissante et de l'abaissement des prix, le besoin de travailler d'une façon absolument exacte se faisait impérieusement sentir. En raison du prix élevé atteint par les guanos et les phosphates d'origine étrangère, un grand nombre de fabriques se virent contraintes à travailler des phosphorites de la Lahn, matières qui jusqu'à ce moment n'avaient été traitées que par les fabriques situées à proximité de ces gisements, à Wetzlar et à Biebrich.

De 1881 à 1883, j'ai moi-même traité d'importantes quantités de ces phosphorites dans la fabrique de Carl Koethen à Fribourg-en-Saxe. La méthode employée dans ce but était très simple et fournissait de bons résultats.

Voici comment l'on procédait :

Le phosphate brut pulvérisé était introduit peu à peu dans l'acide sulfurique froid, marquant 49 à 50° Bé et cela, en agitant constamment. La masse devenait peu à peu liquide et la température s'élevait à 50-60° ; une fois arrivée à cet état, on l'étendait rapidement en couche très mince et la remuait continuellement au râteau jusqu'au moment où elle était refroidie et solidifiée. Si l'on abandonnait la masse

à elle-même dans la fosse à décomposition, la température s'élèverait rapidement jusqu'à 120° ; le superphosphate se solidifierait vite et posséderait après refroidissement une couleur claire. En opérant dans ces conditions, la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble est presque immédiate ; en outre il se forme une grande quantité d'acide phosphorique libre qui ralentit la dessiccation du superphosphate. Au contraire, si l'on a soin d'opérer comme il a été dit, le superphosphate de phosphorites est très fin et bien sec au bout de deux jours ; il n'a subi aucune rétrogradation sensible.

La matière étalée en couche mince aussitôt après l'attaque par l'acide est complètement froide et solidifiée le lendemain. La couche mince est rassemblée à la pelle en tas de plus en plus hauts mais sans la tasser ; au bout de deux ou trois jours, elle peut être soumise à l'action du désintégrateur. Pendant le traitement il suffit d'observer que la matière reste absolument froide ; si elle s'échauffe tant soit peu, il y a rétrogradation de l'acide phosphorique soluble.

La rétrogradation de l'acide phosphorique se manifesta pour la première fois avec les phosphorites de la Lahn. Cependant, on avait déjà observé quelquefois ce phénomène en préparant des engrais mixtes contenant du carbonate de calcium mélangé au plâtre employé. Les inconvénients dus à l'attaque en fosses ouvertes se manifestèrent simultanément lorsque l'on eut à traiter des apatites du Canada ou de la Norvège et des phosphates minéraux d'autres provenances ; les ouvriers furent considérablement gênés par les vapeurs contenant des dérivés du chlore et du fluor. En outre, les voisins des fabriques de superphosphates se plaignirent des dégâts occasionnés par ces dégagements gazeux ; aussi fut-on amené à construire des dispositifs mécaniques permettant d'effectuer l'opération en vase clos. Vers 1880, les appareils malaxeurs de Fallenberg étaient déjà répandus dans les usines importantes. Ils étaient constitués à l'origine par un cylindre incliné renfermant un agitateur hélicoïdal. Par la suite, on leur donna la forme d'une chaudière plate en fonte, également munie d'un agitateur mécanique. Le mélange d'acide et de phosphate brut était brassé pendant deux ou trois minutes, puis on le faisait tomber dans une brouette ou un wagonnet placé au-dessous de l'appareil. Les gaz dégagés pendant l'opération étaient envoyés au-dessus du toit par une espèce de cheminée en bois.

Ces appareils se montrèrent suffisants tant que l'on eut à traiter des guanos ou des phosphates facilement et rapidement attaquables par l'acide sulfurique. Cependant le produit obtenu ne présentait pas toute la porosité désirable, car l'agitation énergique avait pour effet de chasser la majeure partie de l'acide carbonique.

Les minéraux importés du Canada et de la Floride étant de plus en plus durs et exigeant une température de plus en plus élevée pour leur attaque, on eut alors recours au procédé des chambres en maçonnerie. Le superphosphate fraîchement préparé est mis à séjourner pendant 12 heures environ dans des chambres hermétiquement closes. L'attaque a tout le temps de s'accomplir et en outre, il est facile d'éviter que les ouvriers ne soient gênés par les gaz dégagés pendant l'attaque, en installant un système rationnel de ventilation. Depuis 1892, les chambres de la fabrique « Union » sont construites de telle façon que chaque case est munie de deux carneaux ventilés de 1 mètre carré de section chacun. Les gaz dégagés peuvent être envoyés soit à la cheminée, soit aux appareils de condensation. On arrive ainsi à obtenir un superphosphate plus sec, la majeure partie de la vapeur d'eau étant *entraînée* par l'air. De plus, les ouvriers ne sont pas sensiblement gênés par les gaz dégagés lorsque l'on vide la case, ces gaz étant dilués dans un grand volume d'air.

Vers 1890, on se vit obligé d'organiser des appareils de condensation destinés à absorber les dérivés du chlore et du fluor contenus dans les gaz dégagés pendant l'attaque. On employa dans ce but des chambres en maçonnerie ou des tours alimentés d'eau pulvérisée à l'aide d'un appareil de Koerting. L'acide fluosilicique formé est avantageusement transformé en fluosilicate de soude dont la vente couvre les frais de condensation et laisse encore un petit bénéfice. La machine de Lorenz est celle qui est le mieux appropriée à l'attaque des phosphates traités par la méthode des caves ; elle est encore généralement employée aujourd'hui, après avoir subi quelques améliorations de détail. Les successeurs de Lorenz ont proposé des cases construites au-dessus du sol de manière à faciliter l'enlèvement du superphosphate ; nous n'avons pu savoir si cette innovation a trouvé un bon accueil dans l'industrie. Par contre, les courroies transporteuses servant à transporter rapidement le superphosphate extrait des caves situées au-dessous du sol sont très employées.

De 1890 à 1894, les fabriques de superphosphate possèdent des appareils de broyage, des appareils pour effectuer mécaniquement l'attaque par l'acide sulfurique, des cases en maçonnerie, des dispositifs pour l'aspiration et la condensation des gaz et enfin des désintégrateurs ou des moulins à cylindres cannelés pour la pulvérisation du superphosphate. Les broyeurs à boulets, les tubes broyeurs à alimentation continue, les broyeurs Griffin, les moulins pendulaires, etc. firent apparition au cours de cette période. Les broyeurs Griffin sont les plus employés actuellement en Allemagne ; parmi les dispositifs pour l'absorption des poussières et des gaz, ceux de Beth (Lübeck) ont donné de bons résultats. Les appareils modernes pour le transport des matières premières aux broyeurs, du charbon aux générateurs de vapeur et du superphosphate broyé et tamisé aux magasins de dépôt, sont employés dans toutes les fabriques importantes.

On construit dans ce but des chemins de fer à rail supérieur, des transporteurs par câble combinés avec des monte-charges et des appareils réalisant le déchargement automatique des wagonnets. Cette dernière amélioration constitue un grand progrès au point de vue de la qualité du superphosphate et de la diminution des frais de main-d'œuvre.

L'introduction des moyens de transport modernes marque une nouvelle phase dans la fabrication des superphosphates. L'électricité fournit à ce moment le moyen de simplifier encore l'installation en supprimant les arbres de transmission et leurs multiples inconvénients. Les locaux de l'usine sont brillamment éclairés ; les moteurs électriques disséminés dans toutes les parties de l'usine travaillent sans bruit et sans accrocs, alimentés du courant fourni par une station électrique centrale.

Mais il reste encore une question à résoudre pour amener la fabrication au plus haut degré de per-

fectionnement désirable. Il reste encore à trouver un procédé simple et rapide pour transformer le superphosphate brut, tel qu'il sort des caves en un produit sec, finement divisé, facile à épandre et cependant parfaitement attaqué.

Ce problème a fait travailler les esprits pendant de longues années et l'on a proposé toute une série de procédés pour le résoudre. Il se posa avec la plus grande netteté, vers 1890, lorsque les phosphates de la Floride, du Tenessee, d'Alger et de Gafsa devinrent les principales matières premières pour la fabrication des superphosphates. Les superphosphates fabriqués à l'aide de ces phosphates minéraux sont caractérisés par une forte teneur en acide phosphorique libre ; cet acide étant très hygroscopique, leur état de dessiccation laissait beaucoup à désirer. La solution la plus simple et qui devait naturellement venir à l'esprit était de sécher ces superphosphates par dessiccation à l'étuve. On imagina successivement toute une série d'étuves avec brassage mécanique de la matière : appareils Zimmermann, Union, Möller et Pfeiffer, etc. Au début, on ne passait à l'étuve qu'une partie du superphosphate ; par la suite, on les soumit tout entiers à ce procédé de dessiccation. Mais on ne tarda pas à s'apercevoir que les superphosphates soumis à ce traitement, s'ils conservaient moins d'eau, n'en étaient pas moins très riches en acides phosphorique et fluosilicique libres. Ces acides attirant l'humidité de l'air, le superphosphate ne conservait pas longtemps sa siccité et les sacs étaient rapidement attaqués.

En 1896, au moment même où le besoin était le plus considérable, la Silésie montra le moyen d'obtenir les superphosphates de Floride à un état satisfaisant de dessiccation en leur ajoutant de la poudre d'os dégélatinés. On obtient ainsi sans étuvage des engrais faciles à épandre, sans que la proportion d'acide phosphorique insoluble soit augmentée. Les efforts de différents techniciens aboutirent simultanément à trouver diverses méthodes permettant d'obtenir sans étuvage des superphosphates de bonne qualité.

Les appareils malaxeurs de l'Union, le procédé de Heymann et Nitsch furent le résultat de ces recherches. L'expérience a établi que l'on ne peut obtenir des résultats parfaits qu'en combinant le broyage du superphosphate brut avec la neutralisation de l'acide phosphorique libre.

Nous sommes actuellement en état d'obtenir, par un traitement mécanique approprié, un superphosphate possédant toutes les qualités désirables et cela sans dessiccation à l'étuve et quelle que soit la matière première employée. On a reconnu que la siccité et la facilité d'épandage mécanique du superphosphate ne dépendait pas de sa teneur en eau, mais surtout de sa teneur en acides libres ; cette opinion est généralement admise aujourd'hui. Les phosphates nouvellement importés des îles Christmas et Océan permettent d'obtenir des superphosphates irréprochables renfermant 20 à 21 °/₀ d'acide phosphorique soluble.

Comme il vient d'être dit, les phosphates de la Floride, présentant des difficultés spéciales au point de vue de leur transformation en superphosphate, ont incité les techniciens à recourir aux méthodes spéciales dont il vient d'être parlé. Ces mêmes phosphates étant riches en oxyde de fer et en alumine ont grandement contribué à armer le chimiste contre un phénomène présentant une importance considérable pour les fabricants de superphosphates. Nous voulons parler ici de la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble. Bien que nous ne possédions encore aucun moyen pour éviter radicalement cette rétrogradation au cours de la fabrication industrielle, les recherches et l'expérience acquise pendant plusieurs années par la commission d'analyse industrielle de l'association allemande des fabricants d'engrais ont permis d'établir avec certitude les causes et les conditions de cette rétrogradation. Le résultat de ces travaux se trouve consigné dans le compte rendu de cette session.

La science chimique a participé activement aux progrès de la fabrication des superphosphates. Cette industrie occupe, en Allemagne, 120 chimistes environ et les méthodes d'analyse actuelles permettent de contrôler toute la fabrication d'une manière scientifique. Le procédé de travail continu, adopté dans toutes les grandes fabriques, est basé sur la composition moyenne exacte des phosphates bruts employés. Les méthodes adoptées pour l'examen des matières premières et des produits fabriqués ont été examinées par l'une des commissions spéciales de notre association et publiées sous forme d'une brochure qui en est à sa troisième édition.

Les fabriques de superphosphates ont tout intérêt à produire elles-mêmes les quantités considérables d'acide sulfurique qui leur sont nécessaires. Aussi cette dernière production est-elle de plus en plus absorbée par l'industrie des superphosphates. La matière première de cette production est la pyrite renfermant environ 50 °/₀ de soufre ; les gaz sulfureux provenant du grillage de cette pyrite sont oxydés à l'état d'acide sulfurique dans les chambres de plomb. Pendant de longues années, cette méthode de fabrication n'a pas subi le moindre changement. Mais, l'apparition des procédés de fabrication de l'anhydride par les méthodes de contact, est venue brusquement réveiller le procédé des chambres de plomb de sa douce torpeur en le menaçant dans son existence même.

Cette concurrence a été le signal d'une activité fiévreuse dans ce domaine ; on s'est ingénié de tous côtés à perfectionner, simplifier et rendre plus économique le vieux procédé des chambres. On a cherché par différents moyens à augmenter la production d'acide sulfurique par unité de volume des chambres, tout en diminuant la consommation d'acide azotique et de charbon. Parmi les innovations réalisées dans cet ordre d'idées, je citerai seulement les tours à plateaux de Lunge-Rohrmann, les dispositifs de réfrigération, les nouvelles tours de Gay-Lussac et de Glover, les chambres tangentielles, les emplois des ventilateurs électriques, les appareils servant à l'élévation automatique de l'acide (pulsomètre Kestner, monte-jus de Schütz-Oggersheim et de Raabe, émulseur de Fraipont).

Citons encore l'appareil Potut pour l'introduction de l'acide azotique, l'emploi d'eau pulvérisée au lieu de vapeur, les fours Herreshoff pour le grillage des pyrites, etc.

Il est impossible d'entreprendre ici la description détaillée de ces appareils. Contentons-nous de faire remarquer que la combinaison de ces améliorations de détail a permis d'abaisser considérablement le prix de revient de l'acide préparé au moyen des chambres. L'ancien procédé conservera longtemps sa suprématie en ce qui concerne la fabrication des acides sulfuriques de 50 à 60° Bé, grâce aux nombreux

perfectionnements qu'il a subis dans le cours de ces dix dernières années. L'industrie de l'acide sulfurique et celle du superphosphate sont étroitement liées et constituent aujourd'hui une des plus importantes branches de l'industrie chimique. Actuellement, on prépare environ 300 000 tonnes d'acide sulfurique dans les propres fabriques de superphosphates.

Pour permettre de mesurer le développement technique de l'industrie qui nous occupe, nous placerons en regard de la description de la modeste fabrique primitive les chiffres suivants qui se rapportent aux usines « Union » de Glienken.

Ces usines qui produisent annuellement 100 000 tonnes de superphosphate occupent 350 ouvriers pour la fabrication, l'arrivage de toutes les matières premières et l'expédition des produits fabriqués. Elles possèdent 3 machines à vapeur fournissant 750 chevaux effectifs, 11 générateurs de 675 mètres carrés de surface de chauffe, 3 dynamos de 115 volts et 1 500 ampères chaque, 22 moteurs électriques et une batterie d'accumulateurs. Le traitement des produits s'effectue à l'aide de 5 broyeurs à boulets, 6 broyeurs Griffin, 6 concasseurs, 5 moulins à cylindres, 3 appareils pour l'attaque par l'acide sulfurique, 8 désintégrateurs, 2 moulins à cylindres cannelés, 3 broyeurs de construction spéciale pour le traitement du superphosphate brut, 1 étuve à agitation mécanique et 3 étuves ordinaires. Les transports à l'intérieur de l'usine s'effectuent au moyen de 8 kilomètres de voie ferrée à faible largeur, 4 kilomètres de transporteurs par câble et 15 monte-charges. Pour la fabrication des superphosphates à titre élevé, l'usine dispose en outre de deux mélangeurs, 3 filtres-presses, 8 pompes à eau ou à membrane, 4 agitateurs, un four à concentration et une étuve.

L'expédition du superphosphate s'effectue en partie par bateaux, en partie par chemins de fer. Les wagons sont chargés dans l'usine même et circulent sur une voie raccordée directement au chemin de fer. La plus grande quantité expédiée en un même jour s'est élevée à 2 500 tonnes.

La méthode actuelle de fabrication représente une économie de main-d'œuvre de 100 % sur celle que l'on employait en 1885. On voit par ce qui précède que l'industrie du superphosphate s'est développée d'une façon remarquable et que l'on peut considérer avec une légitime fierté l'importance des résultats obtenus. Mais il reste encore de grands problèmes à résoudre qui ne permettent pas au technicien de s'en tenir aux résultats acquis. Citons seulement la fixation de l'azote atmosphérique, la solubilisation des phosphates par voie sèche et l'application des données de la chimie physique à notre industrie et terminons en souhaitant que ces nombreux problèmes soient résolus lors du cinquantenaire de la fondation de cette association.

Le Fumier de ferme

Par **M. A. Vivien.**

Fabrication du fumier

Certains agronomes attachent une importance capitale à la formation des composés ulmiques (beurre du fumier) et consentent à perdre une *forte proportion* de ses principes fertilisants (azote, acide phosphorique et potasse) pour obtenir du *fumier fait* riche en humus.

D'autres, au contraire, conduisent la fabrication du fumier de façon à éviter la déperdition des principes minéraux fertilisants et mettent le fumier sur les terres, à la sortie de l'étable, toutes les fois que c'est possible.

J'ai vu, en Autriche, dans une ferme des environs de Vienne, une application parfaite de ce système. Il y avait dans cette exploitation un troupeau de 300 vaches ; on livrait le lait à la ville, en outre, on y vendait en même temps les pailles récoltées sur la ferme et, pour porter au maximum le produit de ce côté, on opérait de la façon suivante :

Les étables étaient pavées en briques de champ et on n'y déposait la paille que le soir pour fournir un coucher doux aux animaux ; le matin on l'enlevait et la mettait de côté pour s'en reservir le soir. On évitait d'en user, pour en avoir plus à vendre à la ville.

Les étables étaient tenues très propres et trois fois par jour on les lavait avec de l'eau. Toutes les eaux de lavage entraînaient les excréments et étaient recueillies dans une citerne. A l'aide de tonneaux à purin, on enlevait l'engrais liquide et le transportait directement sur les terres et pâtures. On arrosait les betteraves, les pommes de terre, etc., jusqu'à fin juillet et, à partir de cette époque, on répandait l'engrais sur les terres devenues libres (places de trèfle, d'escourgeon, d'hivernaches, etc.).

Le rôle des litières, chez nous, est double ; il sert au coucher moelleux des animaux et à l'absoption des liquides qu'ils rejettent.

Les matières utiles contenues dans les pailles sont bien faibles et on ne peut compter sur elles pour fertiliser le sol.

Pour ne considérer que les principales, on constate, en effet, que les pailles de blé et d'avoine contiennent :

Composition des pailles par 100 kilogrammes

	Blé	Avoine
	kilog.	kilog.
Matières organiques	81,00	78,00
Azote	0,28	0,84
Acide phosphorique	0,19	0,40
Potasse	0,78	1,88
Valeur fertilisante	0,93 fr.	1,55 fr.

En estimant la paille à 15 francs les 100 bottes pesant 520 kilogrammes, leur valeur marchande est de 3 francs environ aux 100 kilogrammes, on gagne donc 2 fr. 07 par 100 kilogrammes de paille de blé et 1 fr. 45 par 100 kilogrammes de paille d'avoine, qu'on vend et qu'on remplace par une quantité d'engrais représentant les éléments fertilisants qu'on a exportés sous forme de pailles vendues.

La laiterie de Vienne, à laquelle je viens de faire allusion, me paraît avoir adopté une sage pratique ; j'ai tenu à vous en parler car elle est peu connue et en opposition formelle avec ce que font, dans le Saint-Quentinois, les cultivateurs sans exception : tous pensent qu'il faut de la paille pour faire du fumier et c'est à qui en mettra le plus sous ses animaux.

La valeur du fumier est surtout constituée par les déjections des animaux ; on évalue comme il suit les matières fertilisantes émises par tête d'animal dans le courant d'une année :

	Cheval	Vache	Mouton	Porc
	kilog.	kilog.	kilog.	kilog.
Azote	53	75	5	5
Acide phosphorique	19	11	2	4
Potasse	15	45	6	6

On estime la production en fumier frais à

Pour un cheval de taille moyenne.	7,000 kilog.	par an
Pour une vache de 500 kilogrammes.	13,500	»
Pour un porc adulte	2,000	»
Pour un mouton.	700	»

Les principes fertilisants des fumiers frais ne se conservent pas sans déperdition dans les fosses à fumier ; suivant la manière de garder le fumier, on a des déperditions plus ou moins considérables.

Les lois de la nature sont admirables et je crois bon de vous les rappeler pour étudier quel système doit être préconisé dans la préparation du fumier.

Les végétaux constituent leur matière organisée en utilisant les principes de l'air et de l'eau. Sous l'action des rayons solaires, les feuilles décomposent l'acide carbonique de l'air et forment les matières organiques que nous trouvons dans la paille de blé, d'avoine, etc., et qui sont constituées par les éléments de l'acide carbonique et de l'eau.

Quand la végétation est arrêtée, les végétaux meurent et, au lieu d'une tige de céréale, nous avons de la paille.

Mais le rôle de la nature n'est pas fini ; pour maintenir la végétation d'année en année, il faut reconstituer les éléments enlevés et la matière organique doit être décomposée en eau et en acide carbonique. Rien ne se perd, rien ne se crée dans la nature et, si la végétation d'une plante a usé 1 kilogramme d'acide carbonique, sa décomposition doit reconstituer ce kilogramme.

La nature a recours a des infiniment petits pour ce travail et ces bactéries agissent de deux façons : les unes opèrent à l'abri de l'air et sont dites *anaérobies ;* les autres n'agissent qu'au contact de l'air et sont dites *aérobies.*

Les matières organisées telles que la cellulose, constituées par l'oxygène, l'hydrogène et le carbone, sont dites *ternaires* et sont décomposées par les bactéries anaérobies, à l'abri de l'air.

Les matières azotées comprennent de l'azote, en outre des trois éléments ci-dessus, et sont dites *quaternaires.*

Lorsque ces matières azotées, qui sont particulièrement abondantes dans les déjections, ont subi l'action des premières bactéries et commencent à se liquéfier si elles étaient solides, d'autres ferments interviennent pour les dégrader davantage et en faire notamment des acides amidés et de l'ammoniaque. A leur tour, les acides amidés et l'ammoniaque subissent une transformation plus complète sous l'action des ferments nitrificateurs et deviennent des nitrates, assimilables à nouveau par les plantes pour reconstituer un végétal. C'est sous forme de nitrate que l'azote rentre dans la rotation générale du monde végétal vivant.

Cette nitrification exige de l'eau, de la chaleur, *de l'air,* et le ferment nitrificateur pour s'effectuer.

Le fumier, déposé en tas, est soumis à ces lois naturelles et, chaque jour, il se consume, se détruit, se transforme en éléments gazeux et liquides ; il *se perd,* en un mot.

Le nitrate qui se forme à la surface du fumier, au contact de l'air, est très soluble ; il se trouve entraîné par les pluies dans les couches inférieures où il rencontre des ferments dénitrificateurs, qui le décomposent en azote gazeux, qui se dégage et se perd dans l'atmosphère. La décomposition du fumier en tas a donc pour résultat de causer une perte très importante pour le cultivateur ; aussi je ne saurais trop vous recommander le système de la laiterie autrichienne, dont je viens de vous parler.

Mais ce système n'est pas applicable partout. Il n'y a pas une grande ville auprès de chaque ferme, et il faut trouver un moyen de conserver, avec le moins de pertes possible, le fumier qu'on ne peut conduire directement sur les terres à la sortie des étables.

L'élément le plus fugace et le plus utile à sauvegarder est l'azote : c'est le plus coûteux et, en outre, le plus difficile à conserver intact sous sa forme assimilable.

Depuis plusieurs années, j'étudie les différentes transformations que subissent les matières azotées du fumier, et je cherche le moyen d'éviter, ou tout au moins de réduire les déperditions considérables en azote qui sont reconnues par de nombreux expérimentateurs.

J'ai opéré sur du fumier de ferme que j'ai pris sortant des écuries et des étables et, pour avoir une composition homogène de tout l'ensemble, j'ai coupé toute la paille en fragments de 5 centimètres environ de longueur. La masse a été ensuite intimement mélangée à la main.

L'analyse a donné :

Humidité		82,50 kilog.
Cendres totales		2,36 »
Matières organiques		11,14 »
		100,00 kilog.
Azote	ammoniacal	0,1250 % de fumier frais
	nitrique	0,0000
	organique	0,1896
Acide phosphorique	soluble à l'eau	0,018 } 0,109
	soluble au citrate	0,091
	insoluble	0,000
Potasse	soluble à l'eau	0,258 } 0,274
	insoluble	0,016

J'ai mis, le 2 juin 1898, dans 12 pots de terre vernissés extérieurement et munis de soucoupes, 2 kilogrammes de ce mélange de fumier bien homogène et j'ai ajouté dans chaque pot des matières différentes, en vue de savoir celles qui éviteraient le mieux la déperdition des matières azotées.

Pot n° 1.	2 kilog. de fumier			
» 2.	»	plus	2 %	de superphosphate
» 3.	»	»	1 »	de sulfate de fer
» 4.	»	»	2 »	de plâtre
» 5.	»	»	2 »	de craie
» 6.	»	»	3 »	d'écumes de sucreries
» 7.	»	»	2 »	de cendres noires additionnées de phosphate (1)
» 8.	»	»	0,5 »	d'acide sulfurique
» 9.	»	»	0,5 »	salin brut de distil. riche en carbon. de potasse
» 10.	»	»	2 »	d'amidon
» 11.	»	»	1 »	de nitrate de soude
» 12.	»	»	0,5 »	de formol

L'amidon a été expérimenté afin de voir quel effet ce polymère des hydrates de carbone jouerait vis-à-vis des différentes fermentations du fumier. Il en a été de même du formol (aldéhyde formique) qui est un puissant destructeur des ferments et qui aurait dû stériliser le fumier et empêcher la désorganisation et la putréfaction. Le nitrate de soude a été expérimenté pour savoir s'il persisterait intégralement sans modification de son azote nitrique. Le salin a été expérimenté au point de vue de l'action des alcalis sur les fermentations.

Pour nous rapprocher de la pratique, le fumier intimement mélangé aux matières ajoutées a été tassé uniformément dans chaque pot et après avoir disposé dans chacun d'eux un petit carré de bois, je l'ai chargé de 1,5 kil. ; chaque vase ayant 25 centimètres de diamètre, j'avais ainsi une pression d'environ 306 grammes par décimètre carré. — Tous furent abandonnés pendant trois mois à la température ambiante du laboratoire et on eut soin de remplacer l'eau au fur et à mesure de son évaporation pour être dans les conditions du fumier qui, exposé à l'air, reçoit la pluie et est maintenue humide.

Le 8 septembre 1898, le volume des fumiers mis en expérience est considérablement réduit, leur dessiccation est assez avancée, ils ont acquis une contexture ferme à la suite du tassement qu'on leur a fait subir.

La perte de poids subie par le fumier a été :

			Pour 100 kilog. du fumier initial
N° 1	fumier	naturel	68,50 kilog.
» 2	»	et superphosphate	71,75 »
» 3	»	et sulfate de fer	80,00 »
» 4	»	et platre	77,00 »
» 5	»	et craie	73,75 »
» 6	»	et écumes	77,00 »
» 7	»	et cendres noires phosphatées	70,75 »
» 8	»	et acide sulfurique	72,00 »
» 9	»	et salin	75,75 »
» 10	»	et amidon	75,25 »
» 11	»	et nitrate	70,75 »
» 12	»	et formol	74,75 »

Ces chiffres représentent la perte totale de poids sans distinction de ce qui est attribuable aux combustions proprement dites et à l'évaporation.

Voyons donc à faire la part de chacun.

Pour cela, il faut déterminer la teneur en humidité et en matière sèche du fumier avant et à la fin des expériences.

---

(1) Ces cendres noires phosphatées provenaient des cendres noires pyriteuses épuisées, ayant servi à la fabrication de l'alun et de la couperose à Chailvet (Aisne).

2 500 kilogrammes de ces cendres épuisées avaient été additionnés de 100 kilogrammes de phosphate fossile finement moulu ; le tas avait été souvent retourné depuis six mois et contenait, au moment où on s'en est servi pour ces essais, de fabrication du fumier ;

Acide phosphorique soluble dans eau et citrate	1,536 kilog.	p.	100 kilogrammes
Acide phosphorique insoluble	0,193	»	»
Azote	0,236	»	»
Acide compté en acide sulfurique hydraté	0,273	»	»

	Humidité pour 100 kg. du fumier initial	Matière sèche pour 100 kg. du fumier initial	Pertes en eau pour 100 kg. du fumier initial	Pertes en matières sèches pour 100 kg. du fumier initial	Pertes en matières sèches pour 100 kg. de la matière sèche initiale
0 Fumier initial	86,500	13,500	—	—	—
1 Fumier seul	22,840	8,660	63,660	4,840	35,85
2 » et superphosphate	18,139	10,111	68,361	3,389	25,10
3 » et sulfate de fer	10,357	9,643	76,147	3,857	28,57
4 » et plâtre	11,991	11,039	74,539	2,461	18,22
5 » et craie	15,475	10,775	71,025	2,725	20,18
6 » et écumes	12,264	10,736	74,236	2,764	20,47
7 » et cendres phosphatées	19,358	9,892	67,142	3,608	26,72
8 » et acide sulfurique	18,906	9,094	67,594	4,406	32,63
9 » et salin	15,430	8,820	71,070	4,680	34,66
10 » et amidon	16,400	8,350	70,100	5,120	38,13
11 » et nitrate	19,771	9,479	66,729	4,021	29,78
12 » et formol	16,164	9,086	70,336	4,414	32,69

Les fumiers qui ont reçu des substances à base de chaux, sont ceux qui accusent les plus faibles pertes en matière sèche : le plâtre, la craie et les écumes ralentissent donc, dans certaines conditions, l'intensité des combustions. — Le fumier seul et le fumier additionné d'amidon sont ceux qui ont perdu le plus ; l'action du formol a été nulle et ce corps signalé comme puissant antiseptique n'a pas arrêté les fonctions des bactéries de la fermentation putride.

Étude de la transformation de la matière azotée

Occupons-nous, maintenant, des migrations des substances azotées dans les différentes expériences. Le fumier initial contenait 125 grammes d'azote ammoniacal par 100 kilogrammes de fumier. Après les trois mois d'expériences, on ne trouvait plus que les quantités suivantes :

	Azote ammoniacal restant pour 100 du fumier initial	Pertes pour 100 d'azote ammoniacal initial
	grammes	
1 Fumier seul	6,7	94,64
2 » superphosphate	22,3	82,12
3 » sulfate de fer	16,4	86,84
4 » plâtre	23,2	81,44
5 » craie	8,0	93,60
6 » écumes	5,3	95,70
7 » cendres noires phosphatées	9,5	92,40
8 » acide sulfurique	14,6	88,22
9 » salin	18,7	85,04
10 » amidon	18,3	85,36
11 » nitrate	10,4	91,68
12 » formol	17,6	85,92

C'est le fumier n'ayant rien reçu qui a perdu le plus d'ammoniaque, puis ceux additionnés d'écumes et de craie. Les substances acides, telles que le superphosphate, le sulfate de fer et l'acide sulfurique, n'ont pas eu l'effet qu'on en espérait. C'est le plâtre qui a le moins mal agi. Mais nous ne saurions sans danger nous hâter de conclure à l'inefficacité de ces divers agents, parce que l'ammoniaque ne persiste pas sous cette forme dans le fumier. Il se peut que ces substances aient, au contraire, agi pour fixer l'ammoniaque et empêcher sa disparition par simple volatilisation ; mais une fois fixée sous forme de sel ammoniacal (sulfate d'ammoniaque, par exemple), l'ammoniaque est très propre à être nitrifiée et, ce qui a disparu comme azote ammoniacal, peut se retrouver sous forme d'azote nitrique.

Voyons maintenant les changements survenus dans la proportion d'azote organique, qui était de 189,6 gr. à l'origine (voir tableau p. 777).

Les fumiers ayant reçu, l'un des écumes de défécation à 0,133 d'azote organique °/₀, et l'autre des cendres noires à 0,266 d'azote organique, nous en avons tenu compte pour avoir des résultats comparables entre eux dans les douze expériences.

Nous voyons que, en trois mois, tous les fumiers ont gagné de l'azote organique et que ce sont ceux à base calcaire (Nos 4, 5 et 6) qui ont gagné le plus, en favorisant la formation de la matière organique azotée, tandis que les substances acides (superphosphate, sulfate de fer, acide sulfurique) ont donné des augmentations moins importantes. Enfin, les quatre dernières expériences, surtout celle avec le salin (carbonate de potasse), ont donné le moins.

Une partie de l'azote ammoniacal primitif a donc servi à ces augmentations de l'azote organique, en se combinant avec la vasculose de la paille pour constituer des corps voisins de l'acide fumique du baron Thénard, puis de MM. Dehérain et Joulie. Dehérain a trouvé que 16,4 °/₀ de l'azote ammoniacal, introduits dans une fermentation aérobie de paille et purin, étaient passés à l'état d'azote organique ;

dans une fermentation anaérobie, le même savant a trouvé que, sur 100 d'azote ammoniacal, 27,9 étaient devenus de l'azote organique.

		Azote organique retrouvé pour 100 du fumier initial	Perte ou gain correspondant p. 100 du fumier initial	Gain pour 100 de l'azote organique initial
		grammes	grammes	grammes
1	Fumier seul	229,3	+ 39,7	+ 20,93
2	» avec superphosphate	220,7	+ 31,1	+ 16,40
3	» avec sulfate de fer	229,6	+ 40,0	+ 21,09
4	» avec plâtre	236,8	+ 47,2	+ 24,89
5	» avec craie	233,0	+ 43,4	+ 22,89
6	» avec écumes	237,7	+ 44,1	+ 22,77
7	» avec cendres noires phosphatées	235,5	+ 41,0	+ 21,07
8	» et acide sulfurique	219,4	+ 29,8	+ 15,71
9	» et salin	194,3	+ 4,7	+ 2,47
10	» et amidon	201,7	+ 12,1	+ 6,38
11	» et nitrate	215,6	+ 26,0	+ 13,71
12	» et formol	204,4	+ 14,8	+ 7,80

Mais c'est plus qu'une simple combinaison qui a eu lieu dans mes expériences, car si ce n'était que des sels organiques qui s'engendrent ainsi, des humates d'ammoniaque par exemple, la magnésie que nous avons employée pour doser l'azote ammoniacal, déplaçant très facilement l'ammoniaque de ces humates, nous aurions trouvé une teneur en azote ammoniacal beaucoup plus grande que celle que nous avons constatée.

Il semble donc qu'il y ait non pas combinaison, mais bien transformation de la vasculose en composés humiques par entrée de la molécule d'azote dans la molécule de carbone. Nous assistons donc là à un retour d'azote à une forme plus complexe, engagé en des combinaisons organiques difficilement dissociables.

Quelle que soit d'ailleurs l'importance de ces augmentations en azote organique que nous venons de constater, elles montrent bien que le fait est général, mais elles ne sauraient atteindre, dans aucun cas, une valeur telle, qu'elles puissent compenser les pertes constatées en azote ammoniacal.

Production de l'azote nitrique

On admet généralement que la quantité de nitrates qui se produit dans le fumier pendant sa fabrication est faible.

L'examen des quantités d'azote nitrique dosé dans nos fumiers après trois mois de fabrication, comparées aux pertes en azote total, va nous fournir quelques renseignements à ce sujet.

Le fumier frais ordinaire *ne contient pas de nitrate, si nous en* trouvons dans nos essais, il faudra en conclure qu'il y a eu nitrification. Voici les quantités trouvées :

Azote nitrique pour 100 kilogrammes de fumier initial

N° 1	Fumier seul	39,0 grammes
» 2	» et superphosphate	0,0 »
» 3	» et sulfate de fer	0,0 »
» 4	» et plâtre	0,0 »
» 5	» et craie	0,0 »
» 6	» et écumes	0,0 »
» 7	» et cendres noires phosphatées	36,5 »
» 8	» et acide sulfurique	29,4 »
» 9	» et salin	29,1 »
» 10	» et amidon	21,0 »
» 11	» et nitrate	97,0 »
» 12	» et formol	41,0 »

Les nitrates se forment donc pendant la fabrication dans le fumier seul — et nous en constatons dans nos essais, sauf dans les n°s 2, 3, 4, 5 et 6 où l'on n'en décelait que des traces inappréciables. Mais ce qui doit attirer notre attention tout d'abord c'est le n° 11 qui avait reçu 1 $^0/_0$ de nitrate de soude à l'origine (à 15,5 $^0/_0$), soit 155 milligr. $^0/_0$ de fumier initial ; à la fin de mes expériences, je n'en trouve plus que 97 milligr., soit une perte de 58 milligr. $^0/_0$ de fumier initial. Comment concilier cette disparition évidente d'azote nitrique avec le fait que nous venons de constater de la production directe des nitrates ? Il n'y a pour expliquer cette apparente opposition qu'à faire appel à l'intervention du phénomène inverse de la nitrification, c'est-à-dire la *dénitrification*. On conçoit mal cependant que ces deux ordres de phénomènes puissent se produire côte à côte dans des conditions identiques de milieu en apparence. En réalité, ces conditions de milieu sont différentes suivant le point qu'on considère ; certes les particules solides et liquides qui composent le fumier dans ces expériences forment un mélange bien homogène dans toute la masse, mais certaines parties sont en contact avec l'air — tandis que d'autres plus profondes n'en peuvent recevoir. Les parties en contact avec l'air sont le siège de fermentations et combustions énergiques, et Dehérain a constaté que la température s'y élevait jusqu'à 70°, tandis que les parties du centre où l'air arrivait difficilement, la température ne s'élevait qu'à 35°, et même à la base du tas à 25° seulement.

L'étude des gaz qui se dégagent d'un fumier en fabrication montre également que là où l'air arrive facilement il n'y a pas de fermentation putride ni dégagement de gaz des marais qu'on constate dans les parties où l'air n'a pas accès, et qui sont le siège de fermentations anaérobies.

Là où l'air a accès, les ferments nitrificateurs qui sont aérobies agissent, et il se forme de l'azote nitrique aux dépens de l'azote ammoniacal. Les nitrates sont très diffusibles et très solubles, les pluies les entraînent dans les parties inférieures privées d'air où vivent les ferments anaérobies dénitrificateurs et le nitrate est décomposé en gaz azote qui se dégage et est *perdu*.

De telle sorte, qu'en définitive, les nitrates dont on constate la présence ne seraient que la différence entre les nitrates produits dans les régions où l'air a un libre accès et les nitrates détruits dans les régions profondes où seules vivent les anaérobies.

Telle est l'explication qu'il semble le plus logique d'admettre avec M. Joulie.

Nous ne constatons pas de nitrates en quantité dosable dans les expériences 2 (superphosphate), 3 (sulfate fer), 4 (plâtre), 5 (craie), 6 (écumes) ; est-ce à dire qu'il ne s'en est pas formé ? Ils ont reçu, surtout 4, 5 et 7, des substances à base de chaux, et l'on sait qu'ils sont propres à la nitrification ; il en est de même du sulfate de fer que j'ai conseillé autrefois, ainsi que M. Pichard, ultérieurement.

D'autres expériences que j'ai faites, portant sur l'analyse des gaz, nous ont montré qu'il y avait eu dénitrification, donc il y a eu formation de nitrates.

Les ferments dénitrificateurs sont seuls cause de la disparition des nitrates et, pour les empêcher d'agir, il faut faciliter l'accès de l'air à la base et aux parties internes des fumiers en fabrication. Je pense que l'application de caniveaux à claires-voies disposés par couches horizontales au fur et à mesure que le fumier monte, permettant à l'air extérieur de se répandre dans toute la masse, éviterait ce phénomène de destruction des nitrates qui nous est si préjudiciable. Ces conduits faciliteraient aussi la dessiccation et le refroidissement du fumier et arrêteraient sa décomposition, car il faut une certaine dose d'humidité et de chaleur pour que ces ferments agissent.

La puissance de réduction de certains ferments et de certaines algues (beggiatoa, leptothrix, etc.) est telle que le baron Thénard a trouvé, à l'épandage d'un fumier qu'il avait plâtré, de nombreux cristaux de *soufre* dont l'origine ne peut être rapportée qu'à la réduction du plâtre par ces corps spéciaux qui ont absorbé tout l'oxygène de l'acide sulfurique du plâtre, ou l'ont converti en hydrogène sulfuré qui a abandonné dans les parties supérieures du tas, sous l'influence de l'air, le soufre à l'état libre, avec mise en liberté d'eau.

Déperdition totale de l'azote

Si nous synthétisons maintenant les données que nous avons obtenues sur les trois formes de l'azote étudiées pour apprécier les pertes finales en azote total, nous sommes amenés aux résultats suivants :

	Azote total p. 100 du fumier initial	Pertes correspondantes pour 100 du fumier initial	Pertes pour 100 d'azote initial
	grammes	grammes	grammes
1 Fumier seul	275	39,3	12,58
2 » avec superphosphate	243	71,6	22,75
3 » avec sulfate de fer	246	68,6	21,80
4 » avec plâtre	260	54,6	17,35
5 » avec craie	241	73,6	23,39
6 » avec écumes	243	75,6	23,72
7 » avec cendres noires	281	38,6	12,07
8 » avec acide sulfurique	263	51,6	16,40
9 » avec salin	242	72,6	23,07
10 » avec amidon	241	73,6	23,39
11 » avec nitrate	323	146,6	31,21
12 » avec formol	271	43,2	13,85

Tous les fumiers indistinctement ont perdu de l'azote. C'est le n° 11 au nitrate de soude qui a perdu le plus par suite de l'action des ferments dénitrificateurs. Si l'on veut réduire les pertes d'azote, il faut donc empêcher les fumiers de se nitrifier, ce qu'on obtient en les maintenant secs et froids. Pour que le ferment nitrificateur agisse,il lui faut air, humidité et chaleur ; si l'une de ces conditions manque, la nitrification s'arrête. La méthode consistant à recueillir les purins et supprimant la litière atteint ce résultat, aucun échauffement n'ayant lieu dans une fosse à purin ; ou bien il faut couvrir les fumiers et y amener l'air partout, pour éviter l'action funeste des pluies qui entraînent sous forme de purin les principes actifs, faciliter leur dessiccation et enrayer la dénitrification.

Les substances étudiées en dehors du nitrate, à l'exception toutefois des cendres noires phosphatées et du formol, ont donné des pertes comprises entre 16 et 24 °/₀ de l'azote initial. Les substances acides, entre autres l'acide sulfurique, le superphosphate, etc., qu'on a préconisés sous le nom de *bactéricide* pour éviter les déperditions d'azote, ne semblent pas avoir exercé l'action qu'on leur avait attribuée, et ont donné plus de pertes qu'en n'ajoutant rien au fumier.

En fait, si ces substances sont susceptibles de fixer l'ammoniaque qui se produit très vite par la fermentation de l'urée, elles ne peuvent cependant la soustraire aux fermentations nitriques, et plus tard à la dénitrification avec perte d'azote gazeux. Au contraire, l'ammoniaque sous forme de sulfate est infiniment plus nitrifiable que lorsqu'elle est engagée en des combinaisons organiques, aussi n'y aurait-il avantage à employer de telles substances que s'il était possible d'éviter la nitrification par l'un des moyens que je viens de vous indiquer ou tout autre à trouver.

La question de la fabrication des fumiers reste encore ouverte, et il est à désirer que les stations agronomiques s'occupent avec nous de ces questions d'intérêt général.

Déhérain a estimé à 800 millions environ la valeur du fumier produit annuellement en France ; si on empêche la déperdition du tiers du plus précieux de ses éléments : l'azote, on réalise une économie de 260 millions de francs. Dehérain a jeté le cri d'alarme, et il est de l'intérêt de chacun de nous de chercher une solution et d'arriver à atténuer, sinon à réduire à zéro, cette cause considérable de perte pour le cultivateur.

Les méthodes pour les expériences sur la fabrication du fumier seront les suivantes :

1° N'employer comme litière que de la paille hachée (longueur environ 20 centimètres), la peser ;

2° Avant de vider une étable, une écurie, une porcherie, etc., mélanger le fumier pour le rendre homogène et en prélever un échantillon de 1 ou 2 kilogrammes qu'on fera sécher pour en faire l'analyse ultérieurement en réunissant plusieurs prélèvements d'échantillons ensemble ;

3° Conduire les fumiers sur deux tas, l'un à l'air (fumier ordinaire), l'autre *placé à couvert sous un hangar*, ou dans un bâtiment quelconque, peser tout le fumier conduit chaque jour sur chacun de ces fumiers.

On arrosera le fumier ordinaire avec le purin qui en découlera.

Dans le fumier placé à couvert, on disposera tous les 50 centimètres de hauteur et à 1 mètre de distance l'un de l'autre, des caniveaux à claires-voies de forme prismatique, constitués par une série de barreaux, de façon à hâter la dessiccation du fumier et à amener de l'air dans toute la masse pour éviter la réduction des nitrates formés ;

4° Lorsque le moment de charrier ces deux fumiers sera venu, on pèsera les chariots enlevant, chacun d'eux, et on prélèvera un échantillon de fumier sur chaque chariot pour constituer deux échantillons du fumier obtenu par chaque procédé.

L'analyse de chacun de ces fumiers faits sera effectuée ensuite de façon à doser l'azote sous ses trois états, l'acide phosphorique soluble au citrate et insoluble, et la potasse.

En rapprochant l'analyse et le poids du fumier fait, de l'analyse et du poids du fumier pesé à la sortie des étables, on verra quelle est la meilleure méthode à employer pour faire le fumier.

Dosage colorimétrique des phosphates.

Par MM. **Oswald Schreiner** et **Bailey E. Brown**.

(*Journal of the american chemical Society*, XXVI, p. 1463, **1904**.)

Dans ces dernières années, le dosage de petites quantités de phosphates solubles dans l'eau est devenu d'un grand intérêt dans la chimie sanitaire, physiologique et agricole ainsi que dans les études physico-chimiques sur les phosphates légèrement solubles. Les petites quantités, qu'on peut se procurer pour l'analyse dans certains cas, ont conduit à employer des méthodes colorimétriques au lieu de méthodes gravimétriques. On a indiqué beaucoup de méthodes durant ces dernières années [1], mais toutes ont pour base le développement de la couleur jaune des phosphomolybdates en solution acide. Cette coloration des phosphomolybdates est quelque peu influencée par la présence d'autres sels en quantité notable, mais le plus grand inconvénient provient de la couleur semblable et même plus intense produite par les silicomolybdates. Le principal but des diverses méthodes proposées a été l'élimination de la couleur produite par ces silicomolybdates, soit par enlèvement de la silice, soit par différenciation de la couleur au moyen de procédés divers. Une autre difficulté à surmonter provient de la coloration produite par des matières organiques étrangères qu'on trouve dans les solutions naturelles. On a donc toujours été obligé de décolorer les dissolutions avant de les soumettre à l'essai colorimétrique.

On a montré dans une note récente, sur le dosage colorimétrique du magnésium [2], qu'on peut précipiter de très petites quantités de magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, puis laver avec une solution ammoniacale, dissoudre dans l'acide azotique et doser l'acide phosphorique par la méthode colorimétrique bien connue du phosphomolybdate, mentionnée plus haut. Ce travail a été continué dans le laboratoire agricole, surtout au point de vue de son application au dosage des phosphates. Il était tout naturel d'essayer de renverser le procédé, c'est-à-dire d'ajouter un réactif magnésien à la solution et de précipiter ainsi le phosphate à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, de se débarrasser par des lavages de toute la silice, des matières colorantes organiques et même peut-être d'autres sels dont la présence pourrait gêner la coloration du phosphomolybdate. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau I. Dans les deux premières colonnes se trouvent les quantités vraies de P^2O^5 employés dans les essais ; dans la deuxième colonne se trouvent les parties de P^2O^5 par million de solution.

On fit une série plus étendue de solution de phosphates, ainsi que des solutions contenant les silicates, sulfates, chlorures, azotates, de potassium, sodium, calcium et magnésium, avec des résultats également bons, ainsi qu'on va le voir. Dans la méthode colorimétrique au magnésium, le calcium est enlevé par précipitation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. Il a semblé préférable d'employer ce même procédé dans la présente méthode, bien que la nécessité ne s'en fît pas absolument sentir.

---

(1) West-Nights. — *Analyst.*, V, 197 (**1880**) ; Lepierre. — *Bull. Soc. Chim.* (3) XV, 1213 (**1896**) ; Jolles et Neurath. — *Monatsch. Chem.*, XIX, 5 (**1898**) ; Jolles. — *Arch. f. hygiene*, XXIV, 22 (**1899**) ; Woodman et Cayvan. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XXIII, 96 (**1901**) ; Woodman. — *Idem*, XXIV, 735 (**1902**) ; Veitch. — *Idem*, XXV, 169 (**1903**) ; Schreiner. — *Idem*, XXV, 1056 (**1903**), XXVI, 808 (**1904**).

(2) *Journ. Amer. Chem. Society*, XXVI, p. 961 (**1904**).

TABLEAU I

ESSAI PRÉLIMINAIRE

Milligrammes de P^2O^5		Parties de P^2O^5 par million de solution		Milligrammes de P^2O^5		Parties de P^2O^5 par million de solution	
présent	trouvé	présent	trouvé	présent	trouvé	présent	trouvé
0,625	0,621	12,50	12,42	0,625	0,600	12,50	12,00
0,625	0,625	12,42	12,50	0,625	0,637	12,50	12,74

Méthode pour doser les phosphates colorimétriquement.

Les réactifs suivants seront nécessaires :

(1) *Solution de molybdate d'ammonium.* — 50 grammes de sel pur dans 1 litre de solution.

(2) *Acide azotique.* — Ayant un poids spécifique de 1,07.

(3) *Solution type de phosphate.* — 0,5045 de phosphate de soude PO^4Na^2H, $12H^2O$ récemment cristallisé, sont dissous dans l'eau, on ajoute 100 centimètres cubes d'acide azotique (p. sp. 1,07) et on amène à 1 litre. L'acide azotique est ajouté pour diminuer les impuretés provenant de la silice du verre, 1 centimètre cube = 0,0001 gr. P^2O^5.

(4) *Solution type colorimétrique.* — On la prépare en prenant 10 centimètres cubes de la solution type de phosphate (3), la diluant jusqu'à 80 centimètres cubes, ajoutant 9 centimètres cubes d'acide azotique (2), 8 centimètres cubes de la solution de molybdate d'ammonium (1) et amenant le tout à 100 centimètres cubes. Chaque centimètre cube de cette solution colorimétrique contient 0,00001 gr. de P^2O^5.

(5) *Ammoniaque.* — Réactif.

(6) *Solution ammoniacale pour lavages.* — Une partie d'ammoniaque (pds. sp. 0,9) et 9 parties d'eau. Ce liquide doit être pratiquement exempt de silice et pour cette raison doit de préférence être faite avec de l'ammoniaque redistillée.

(7) *Oxalate d'ammonium.* — Solution saturée.

(8) *Réactif magnésien.*— Dissoudre 13 grammes de chlorure de magnésium $MgCl^2$, $6H^2O$ et 20 grammes de chlorure d'ammonium AzH^4Cl dans environ 900 centimètres cubes d'eau et amener à 1 litre. Un centimètre cube de cette solution précipitera 3,5 mgr. de P^2O^5.

(9) *Papier-filtre.* — Il doit être exempt de silice. On a trouvé que les n°s 589 ou 590 de 7 centimètres de Schleicher et Schull sont très satisfaisants pour ce travail colorimétrique.

Le colorimètre employé dans ces essais est le second instrument décrit brièvement dans une note précédente sur le dosage colorimétrique de magnésium.

TABLEAU II

ESSAIS DE SOLUTIONS DE PHOSPHATES

Milligrammes de P^2O^5		Parties de P^2O^5 par million de solution		Milligrammes de P^2O^5		Parties de P^2O^5 par million de solution	
présent	trouvé	présent	trouvé	present	trouvé	présent	trouvé
1,250	1,245	25,00	24,90	0,250	0,250	5,00	5,00
1,250	1.235	25,00	24,70	0,250	(0,300)	5,00	(6,00)
1,250	1,250	25,00	25,00	0.250	0,250	5,00	5,00
1,000	1,010	20,00	20,20	0,250	0,248	5,00	4,96
1,000	1,010	20,00	20,20	0,250	0,248	5,00	4,96
0,750	0,775	15,00	15,50	0,250	0,256	5,00	5,12
0,750	0.755	15,00	15,10	0,250	0,252	5,00	5,04
0,625	0,620	12,50	12,40	0,200	0,203	4,00	4,06
0,625	0,624	12,50	12,48	0,200	0,198	4,00	3,96
0,625	0,618	12,50	12,36	0,150	0,155	3,00	3,10
0,625	0,621	12,50	12,42	0,150	0,153	3,00	3,06
0,500	0,507	10,00	10,14	0,125	0,124	2,05	2,48
0,500	0,514	10,00	10,28	0,125	0,132	2,50	2,64
0,500	0,518	10,00	10,16	0,125	0,131	2,50	2,62
0,500	0,500	10,00	10,00	0,100	0,105	2,00	2,10
0,375	0,373	7,50	7,46	0,100	0,108	2,00	2,16
0,375	0,387	7,50	7,74	0,063	0,064	1,26	1,28
0,313	0,311	6,26	6,22	0,050	0,055	1,01	1,10
0,313	0,312	6,26	6,24	0,050	0,054	1,00	1,08

On procède de la manière suivante : On prend un volume commode de la solution à doser, généralement 50 centimètres cubes, on verse dans une capsule, on ajoute 1 goutte de l'ammoniaque (5) et 2 ou 3 gouttes de la solution d'oxalate d'ammonium (7), puis on évapore à sec au bain-marie. Ajouter après refroidissement 1 centimètre cube de réactif magnésien (8), bien mélanger avec un agitateur en verre, puis laisser digérer deux heures environ. On lave alors le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien

de la manière suivante : ajouter environ 5 centimètres cubes de la solution ammoniacale (6) en la faisant couler le long des bords de la capsule pour laver les parois, puis jeter sur un petit filtre (9). Recommencer cinq fois cette opération, puis laver le filtre et l'entonnoir jusqu'à ce que le filtrat atteigne environ 50 centimètres cubes. On lave alors la capsule avec environ 5 centimètres cubes d'eau froide, puis jeter sur le filtre de telle sorte que cette opération lave également le filtre ; jeter les eaux de lavage et mettre un récipient propre sous l'entonnoir. Mettre 5 centimètres cubes d'acide azotique (2) dans la capsule bien bouillir avec l'agitateur et verser dans l'entonnoir de manière à mouiller toutes les parois intérieures. Laver la capsule 5 fois à l'eau chaude (environ 5 centimètres cubes à chaque fois) et continuer le lavage sur le filtre jusqu'à ce que le filtrat atteigne environ 45 centimètres cubes. Au liquide refroidi on ajoute 4 centimètres cubes de la solution de molybdate d'ammonium (1) et au bout de vingt minutes lire en comparant avec la solution type (4) de phosphate colorimétrique.

Les remarques sur le développement de la couleur et sur la manière de se servir des solutions qui ont été données dans les notes précédentes, s'appliquent ici également. Ainsi qu'il est mentionné plus haut, la solution ammoniacale destinée aux lavages doit être pratiquement exempte de silice, ce qu'on obtient par la distillation. Si on emploie de l'ammoniaque ancienne contenant beaucoup de silice, les derniers lavages qui se font à l'eau ordinaire ne pourront enlever cette silice qui restera après le papier-filtre et faussera le résultat.

Dans le tableau II (p. 780) on trouve les résultats obtenus avec des solutions de phosphates à différents degrés de concentration. Les deux premières colonnes donnent les quantités vraies sur lesquelles on a opérées ; les secondes, les parties de phosphates par million de solution.

Un examen des résultats montre qu'ils sont tout à fait satisfaisants pour d'aussi petites quantités. Tous les résultats sont approchés à au plus une partie par million de solution, sauf le 21[e] résultat qui est entre parenthèse et où on a trouvé 6 parties par million, alors qu'il n'y en avait que 5 de présentes.

L'influence d'autres sels, et plus spécialement les silicates, furent essayés en faisant des solutions variables de phosphates et y ajoutant des quantités constantes de silicates, sulfates, chlorure et nitrate de soude, potassium, calcium et magnésium. La concentration de ces substances dans les solutions fut approximativement la suivante :

	Parties par million		Parties par million
Mg	10,00	SO^4	40,00
Ca	10,00	Cl	20,00
K	10,00	AzO^3	15,00
Na	5,00	SiO^2	10,00

Sel total . . . . = 120 parties par million de solution

Les résultats obtenus dans ces solutions sont donnés dans le tableau III.

Cette méthode a divers avantages : 1° Elle est basée sur le même procédé que celui suivi dans l'analyse gravimétrique ; 2° tous les autres sels, y compris les silicates, sont complètement enlevés, par conséquent la couleur du phosphomolybdate se développe dans un milieu exempt de facteurs gênants ; 3° la présence de matière colorante dans la solution d'origine n'influence pas le résultat puisqu'elle est enlevée ou détruite au cours des opérations. La méthode s'est montrée très rapide et ainsi que pour la méthode du magnésium, en veillant bien sur les détails, une personne peut faire vingt à vingt-cinq dosages par journée de travail de sept heures.

TABLEAU III

ESSAI DES SOLUTIONS DE PHOSPHATES CONTENANT DES SILICATES, SULFATES, CHLORURES ET NITRATES DE SOUDE, POTASSE, CHAUX ET MAGNÉSIE

Milligrammes de P^2O^5		Parties de P^2O^5 par million de solution		Milligrammes de P^2O^5		Parties de P^2O^5 par million de solution	
présent	trouvé	présent	trouvé	présent	trouvé	présent	trouvé
1,250	1,215	25,00	24,30	0,250	0,255	5,00	5,10
1,250	1,210	25,00	24,20	0,250	0,270	5,00	5,40
1,000	1,020	20,00	20,40	0,250	0,252	5,00	5,04
1,000	1,005	20,00	20,10	0,250	0,267	5,00	5,34
0,750	0,775	15,00	15,50	0,250	0,283	5,00	5,66
0,750	0,762	15,00	15,24	0,200	0,203	4,00	4,06
0,625	0,614	12,50	12,28	0,200	0,222	4,00	4,44
0,625	0,630	12,50	12,60	0,150	0,150	3,00	3,00
0,500	0,510	10,00	10,20	0,150	0,162	3,00	3,24
0,500	0,512	10,00	10,24	0,125	0,144	2,50	2,88
0,500	0,500	10,00	10,00	0,125	0,155	2,50	3,10
0,500	0,504	10,00	10,08	0,100	0,121	2,00	2,42
0,375	0,389	7,50	7,66	0,100	0,113	2,00	2,26
0,375	0,385	7,50	7,70	0,050	0,097	1,00	1,94
0,250	0,248	5,00	4,96	0,050	0,072	1,00	1,44

VARIA

Le carbure de calcium devant les tribunaux [1].

5e Chambre civile de Bruxelles. — 12 juillet 1905

Prés. : M. Boels. — Plaid. : MM. Neujean père et Berryer (du barreau de Liège) c. Léon Hennebicq et Al. Braun.

(1o La Société anonyme des Carbures métalliques ; 2o la Société anonyme belge de la Photolite c. Blanck et Blanck et Société Stadelman et Cie.

DROIT INDUSTRIEL. — BREVET D'INVENTION. — FABRICATION DU CARBURE DE CALCIUM. — ACTION EN CONTREFAÇON. — DEMANDE DE NULLITÉ DU BREVET. — BREVET D'IMPORTATION. — PUBLICATION ANTÉRIEURE DANS UN RECUEIL IMPRIMÉ. — PRISE DU BREVET PAR UN AUTRE QUE L'INVENTEUR. — PUBLICATION PAR L'INVENTEUR RÉEL. — NULLITÉ DU BREVET.

La note Moissan du 5 mars 1894, qui décrit de la manière la plus précise et la plus complète, le procédé de « préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé et les propriétés de ce nouveau corps » constitue la monographie du carbure de calcium C^2Ca *et un véritable commentaire explicatif du procédé Bullier.*

Si Moissan précise les proportions du mélange, le temps de chauffe, le nombre d'ampères et de volts, tandis que Bullier, bien moins précis, ne fait connaître que les proportions correspondantes à la formule déjà connue C^2Ca*, les deux descriptions se rapportent néanmoins à un procédé identique produisant le même résultat : un carbure cristallisé homogène* C^2Ca.

Tout fait supposer qu'il s'agit d'une découverte faite en commun, que Moissan, tout en étant l'auteur principal ne voulait ou ne pouvait faire breveter à son profit, mais à laquelle il a tenu à attacher son nom tout en la laissant exploiter, au regard du public, ou tout au moins par Bullier seul.

Bien qu'une combinaison de ce genre n'ait rien d'illicite ni de blâmable, la divulgation ainsi faite lui interdit tous les poursuites du chef de contrefaçon.

A. — *Quant à la procédure :*

Attendu que les sociétés demanderesses, propriétaires d'un brevet d'importation no 114083 et d'un brevet de perfectionnement no 121744, pris en Belgique par le chimiste Bullier respectivement le 12 février 1895 et le 5 juin 1896, ont été autorisées par le magistrat compétent à faire saisir-décrire en divers endroits du carbure de calcium détenu ou exposé en vente par le défendeur François Blanck et constituant d'après les demanderesses une contrefaçon des dits brevets ;

Attendu qu'à la suite de ces saisies, elles ont, par exploits enregistrés des 9 et 28 septembre, 10 novembre et 5 décembre 1904, assigné le défendeur en paiement des dommages et intérêts, réclamant en outre la confiscation des fûts de carbure saisis et d'autres réparations accessoires.

Attendu que par acte du palais, signifié le 23 janvier 1905, François Blanck, agissant comme représentant de la maison Stadelman et Cie, de Nuremberg et Stadelman et Cie sont intervenus dans ces causes ;

Attendu que ces diverses actions sont connexes et qu'il y a lieu de les joindre ;

Attendu, d'autre part, que Blanck avait, le 8 octobre 1904, assigné les demanderesses en annulation des saisies déjà pratiquées en réparation du préjudice causé ;

Attendu que par jugement, en date du 9 novembre 1904, le tribunal a notamment déclaré illégale et nulle la saisie pratiquée le 22 septembre chez Verstraeten et a condamné les parties Thiery aux dépens, réservant à Blanck le droit de renouveler sa demande de dommages et intérêts au cours ou à la suite de l'instance en contrefaçon ;

Attendu que les demanderesses déclarent se désister de l'action intentée par elles le 28 septembre 1904, en suite de la saisie annulée ;

B. — *Quant à l'intervention :*

Attendu qu'elle est manifestement non recevable ; qu'en effet les conventions verbales qui ont pu être conclues entre les intervenants et la Société des Carbures métalliques, relativement à l'exploitation d'un autre brevet Bullier concernant des becs d'éclairage, sont complètement étrangères au litige actuel, de même que le reproche de contrefaçon dudit brevet formulé à tort ou à raison contre la Photolithe ;

Attendu dès lors que le présent jugement ne peut en rien préjudicier aux droits des intervenants ; que les conditions exigées par les articles 466 et 474 du Code de procédure civile pour qu'ils soient reçus en leur action ne sont donc pas réunies dans l'espèce ;

C. — *Quant à l'action en contrefaçon :*

I.— Attendu qu'il convient d'écarter du débat le brevet no 121744 qui, en aucune hypothèse, ne pourrait servir de base à l'action des demanderesses ; qu'il porte, en effet, sur un perfectionnement apporté à la fabrication des carbures des métaux alcalino-terreux et qu'il n'est pas sérieusement allégué et en tout cas pas établi que le carbure saisi aurait été fabriqué d'après le procédé spécial ainsi breveté ;

II. — Attendu qu'en fait les demanderesses se fondent uniquement sur le brevet no 114083 pour revendiquer le monopole en Belgique de la vente du carbure de calcium ;

(1) Nous conseillons à nos lecteurs pour apprécier à leur tour les juges et leurs Attendus de se reporter au jugement de la Cour de Paris (4e ch.), audience du 6 février 1903 (*Monit. Scient.*, juin 1904, p. 407). — « Publication antérieure dans un recueil imprimé » (Cour de Bruxelles). « Absence d'antériorités » (Cour de Paris). « Prise du Brevet par un autre que l'inventeur » (Cour de Bruxelles). « Le produit industriel défini carbure de calcium cristallisé et son procédé de fabrication décrit dans le Brevet Bullier et dans ses certificats d'addition sont nouveaux et brevetables. Bullier a le premier. . . . » (Cour de Paris). — Décidément on ferait bien de créer une Cour internationale à la Haye dont les jugements seraient indépendants et sans appel pour empêcher les inventeurs de se ruiner ».

Attendu que la partie défenderesse soutient que ce brevet doit être annulé : 1° parce que sa spécification complète a été produite intérieurement dans un recueil imprimé et publié (loi du 24 mai 1854, art. 24 c) ; 2° parce que des brevets antérieurs ont été accordés à l'étranger pour le même objet (art. 25) ; qu'elle soutient en outre qu'en tout cas le brevet ne pourrait couvrir qu'un procédé de fabrication et non le produit lui-même ;

III. — Attendu que sans remonter aux origines des recherches relatives au carbure de calcium et sans parler de celles faites en dehors du continent, il convient de rappeler que dès le 12 décembre 1892, le célèbre chimiste M. Henri Moissan, inventeur d'un four électrique permettant d'atteindre les plus hautes températures, faisait part à l'Académie des sciences à Paris, d'une expérience de laboratoire au cours de laquelle il avait vu se former accidentellement, semble-t-il, « un carbure de calcium liquide au rouge, qu'il était facile de recueillir », qu'il ne semble toutefois pas avoir obtenu dès cette époque un carbure de calcium cristallisé et défini, lequel, en effet, n'est pas liquide au rouge, mais au blanc ;

IV. — Attendu que Louis Bullier, qui avait été le collaborateur, sinon même le préparateur de Moissan, a formé en France, le 9 février 1894, sa demande d'un brevet qui lui a été délivré le 30 avril suivant pour un « procédé de préparation des carbures de métaux alcalino-terreux et des oxydes de ces métaux », ce procédé consistant, « en principe, à chauffer dans un four électrique, tel par exemple que celui de M. Moissan, un mélange de charbon avec l'oxyde du métal terreux que l'on veut transformer en carbure. Le produit obtenu dans le four est fluide à la température à laquelle il se forme, et il donne par refroidissement une masse cristallisée de couleur foncée qui est le carbure du métal dont on a employé l'oxyde... Lorsqu'on emploie, par exemple, 56 parties en poids de chaux vive et 36 parties de charbon de sucre ou toute autre variété de carbone, on obtient un carbure défini répondant à la formule C^2Ca... »

Attendu que ce brevet, attaqué en France à raison d'antériorités et d'insuffisance de description a été reconnu valable par diverses juridictions, tandis qu'en Allemagne le procédé dont s'agit a été déclaré non brevetable ;

Mais attendu qu'il n'est pas contesté que les demanderesses n'ont pu acquérir de droits privatifs en Belgique, que si à la date du 12 février 1895, à laquelle Bullier a pris son brevet d'importation, le procédé qu'il revendique avait conservé tout son caractère de nouveauté.

V. — Attendu qu'entre la date du brevet français (9 février 1894) et celle du brevet belge Moissan avait fait le 5 mars 1894, à l'Académie des sciences, une communication nouvelle, imprimée et publiée peu après, dans laquelle il a décrit de la manière la plus précise et la plus complète cette fois le procédé de « préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé et les propriétés de ce nouveau corps » ;

Attendu que cette note constitue, selon l'expression du professeur Fleurent (*Revue générale de chimie*, mars **1901**, p. 117), la monographie du carbure de calcium C^2Ca, breveté par Bullier, dont d'ailleurs Moissan ne cite pas même le nom, qu'en réalité elle constitue un véritable commentaire explicatif du procédé Bullier ;

Attendu que, bien à tort, le même Fleurent dit ailleurs que Moissan travaille dans des proportions non déterminées, alors qu'il les précise, au contraire, en ces termes : « On fait un mélange intime de 120 grammes de chaux de marbre et de 70 grammes de charbon de sucre » ; qu'il indique, en outre, le temps de chauffe (15 à 20 minutes), le nombre d'ampères (350) et de volts (70), tandis que Bullier, moins bien précis, ne fait connaître que les proportions (56 parties de chaux vive pour 36 de carbone) correspondantes, d'ailleurs, comme celles données par Moissan, à la formule déjà connue C^2Ca, mais ne dit rien, quant à l'ampérage et au voltage, éléments importants cependant, puisqu'il a été reconnu, depuis, qu'un courant trop intense et une température trop élevée pouvaient entraîner la dissociation du carbure ;

Attendu que, dans cet ordre d'idées, Bullier se borne à mentionner que « le produit obtenu dans le four est fluide à la température à laquelle il se forme » ;

Attendu que les indications mathématiques de Moissan doivent, au moins aussi bien que cette formule, permettre à tout préparateur quelque peu expérimenté d'arrêter l'opération au moment convenable ; que c'est là, au surplus, une nuance et non une différence essentielle entre les deux descriptions, le principal étant que toutes deux se rapportent à un procédé identique produisant le même résultat : un carbure cristallisé homogène C^2Ca ;

VI. — Attendu que l'on objecte cependant que Moissan n'a décrit que le procédé de préparation et les propriétés d'un produit de laboratoire, tandis que l'invention de Bullier porte sur un produit industriel et sur un procédé rendant possibles les diverses applications industrielles qu'il a prévues ;

Mais attendu que l'on ne trouve dans le brevet litigieux l'indication ni d'un appareil ni d'un procédé permettant d'atteindre le résultat vanté et qui soient à la fois nouveaux et différents de ceux décrits par Moissan ; qu'il faut en conclure ou bien que Bullier met en œuvre les mêmes moyens, sauf à opérer sur de plus grandes quantités, et en ce cas, comme l'a tout d'abord très justement reconnu le savant P. Capelle, son procédé industriel n'est purement et simplement qu'un procédé de laboratoire appliqué à des fours plus importants, ou bien que Bullier emploie des secrets de fabrication, et, en ce cas, son brevet serait encore nul à ce point de vue ;

Attendu d'autre part que Moissan explique clairement comment on peut, tant à l'aide de carbure qu'acétylure de calcium, préparer de l'acétylène pur ; qu'il allait dès lors sans dire que l'invention trouverait des applications dans cette industrie déjà parfaitement connue à cette époque ; qu'au surplus, si Bullier rappelle certaines applications de l'acétylène, il ne peut assurément les revendiquer et déclare lui-même qu'il a seulement voulu montrer par là l'importance industrielle et la partie pratique de sa prétendue invention ;

VII. — Attendu qu'il est étrange de constater que Bullier n'a jamais protesté contre les prétentions formulées par Moissan dans sa note de 1894, et dans une autre de 1896 dans lesquelles il revendique nettement l'honneur de la découverte du carbure de calcium cristallisé, sans même faire mention des brevets de Bullier.

Attendu d'autre part que Moissan appelle ce dernier « son cher collaborateur » ; que loin de con-

tester la validité de ces brevets, il lui est venu en aide à diverses reprises au cours de sa lutte contre de prétendus contrefacteurs ;

Attendu qu'ainsi tout fait supposer qu'il s'agit d'une découverte faite en commun que Moissan, tout en étant l'auteur principal, ne voulait ou ne pouvait faire breveter à son profit, mais à laquelle il a tenu à attacher son nom ; tout en la laissant exploiter, au regard du public, tout au moins par Bullier seul ;

Attendu qu'une combinaison de ce genre n'avait rien d'illicite ni de blâmable mais qu'il n'en est pas moins évident que la divulgation ainsi faite de la découverte soit de propos délibéré, soit par suite d'une erreur de tactique avant que l'inventeur apparent n'ait fait reconnaître en Belgique ses droits privatifs lui interdisaient désormais toutes poursuites du chef de contrefaçon ; qu'en effet, non seulement cette publication a enlevé au procédé breveté depuis le caractère de nouveauté exigé par la loi, mais encore elle empêche de savoir si les produits saisis ont été fabriqués d'après celles de la description antérieure ; qu'ainsi en équité comme en droit l'action manque de base.

VII. — Attendu qu'il est dès lors sans intérêt de rechercher si le brevet litigieux devrait être encore annulé à raison de l'existence d'autres antériorités, les brevets Willson notamment ;

VIII. — Attendu que dans l'espèce le produit est inséparable du procédé de préparation destiné à l'obtenir, que puisque ce dernier n'est pas valablement breveté en Belgique, il va de soi que le produit ne peut l'être, à supposer gratuitement qu'il soit compris parmi les revendications du brevet.

D. — *Quant à la demande reconventionnelle* :

Attendu que le rejet de la demande entraîne la levée de toutes les saisies pratiquées à charge du défendeur ;

Attendu qu'en accusant celui-ci de sa contrefaçon et en entravant ainsi son commerce sans droit pendant plus de dix mois, par des mesures de rigueur diverses, les demanderesses ont causé au défendeur un préjudice injuste dont elles lui doivent la réparation, sans qu'il y ait à distinguer entre les saisies faites en vertu d'un titre régulier et celles qui ont constitué des voies de fait purement vexatoires ;

Par ces motifs, le tribunal, rejetant toutes conclusions plus amples au contraire, joignant comme connexes les causes inscrites *sub nobis* 1787, 1788, 2129, 2403 et 2792 et donnant acte aux demanderesses de ce qu'elles se désistent de l'action issue entre parties en suite de l'assignation du 28 septembre 1904, enregistrée, **déclare** les intervenants **non recevables** en leur intervention ; les **condamne** aux dépens de celle-ci.

Au fond : **dit pour droit** que le brevet Bullier du 12 février 1895 est **nul** pour cause de publication antérieure dans un recueil imprimé ; en conséquence, **déboute** les demanderesses de leur action et les **condamne** aux dépens ;

Et statuant reconventionnellement, **réserve** au défendeur le droit de réclamer aux demanderesses en prosécution de cause les dommages et intérêts auxquels il a droit ; l'**autorise** à les libeller ;

Maintient à cet effet les causes au rôle des affaires à plaider.

Il est probable que l'avocat de la Société anonyme des carbures métalliques n'aura pas donné lecture des fameuses lettres de M. Moissan à M. Bullier ; qui *ont* valu à ce dernier de gagner son procès en appel à Paris le 6 février 1903 (*Monit. scient.*, juin **1904**, p. 401). Tant que la Société anonyme des carbures métalliques ne nous donnera pas le texte complet de ces lettres, elle s'exposera à perdre ses procès. Les prix de l'Académie des sciences n'ont pas été fondés pour faire le silence sur ces lettres.

Il est d'autant plus étonnant après tout ce qui a paru dans le *Moniteur Scientifique* que la Cour de Bruxelles ait pu croire que M. Moissan avait un titre quelconque à la découverte du carbure de calcium cristallisé ou non, que l'opinion du public est absolument faite aujourd'hui sur M. Moissan et ses prétendues découvertes. Il suffit pour s'en convaincre de se reporter à la dernière conférence de M. Moissan à l'Exposition de Liège sur le Four électrique. Cette conférence avait été organisée officiellement par le commissariat de la Section française avec force réclame. Or, M. Moissan avait attiré en tout **CINQ** auditeurs dans une salle en pleine Exposition. Sur ces cinq auditeurs, un était le correspondant du *Moniteur Scientifique* accompagné de deux amis. Qui de 5 retranche 3 reste 2. C'est peu pour un candidat perpétuel au Prix Nobel.

Le soufre Américain en Europe et le procédé Frasch.

Le succès de l'introduction du soufre de la Louisiane (1) sur les marchés d'Europe, est un événement intéressant pour l'industrie minière d'Amérique (2). Plusieurs cargaisons ont déjà été exportées à des prix relativement bas, bien qu'ayant de plus gros frais de transport que le soufre de Sicile. La qualité du minéral est bonne, contenant fréquemment 99,5 % de soufre ayant été pratiquement raffiné par l'extraction au moyen du procédé à la vapeur de Frasch. Les frais de première installation sont minimes, de sorte qu'avec l'accroissement de la production, la Louisiane occupera bientôt une situation unique comme concurrent du monopole Sicilien.

Cette nouvelle industrie aux Etats-Unis, — qui est le plus gros consommateur du monde — attire surtout l'attention en ce moment, à cause du débat qui s'élève en ce moment entre les producteurs de soufre de la Sicile pour le renouvellement de leur contrat pour une nouvelle période d'années. L'Anglo-

---

(1) *Engineering and Mining journal*, **1904**, II, p. 458.

(2) L'exportation à Marseille du premier bateau de soufre de la Louisiane n'a pas été sans produire une vive émotion qui s'est répercutée en Italie. Refus des exportateurs de payer d'autres droits que ceux du soufre brut non raffiné, intervention du Consul des Etats-Unis, succès de cette intervention et perturbation profonde du marché puisque ce soufre directement extrait est pratiquement raffiné. Va-t-on assister à la fermeture des fabriques de soufre raffiné à Marseille ? et la Sicile va-t-elle perdre encore ce débouché ?

Sicilian sulphur C° formée pour contrôler la production du soufre en Sicile, fut fondée en 1896 par une entente entre les mineurs. Ce contrat est revisé périodiquement, et jusqu'ici la compagnie a fait d'excellentes affaires. Il ne serait pas prudent de prédire l'issue de la lutte qui va s'ouvrir. Toutefois, il y a, parmi les choses possibles, une entente pour se partager les territoires consommateurs. Dans ce cas les revenus de la combinaison Sicilienne seront diminués matériellement, puisque les Etats-Unis achètent annuellement entre 150 000 et 160 000 tonnes de soufre, ce qui équivaut environ au tiers de la production de la Sicile. Pendant que la guerre est ouverte, les combattants feront bien de surveiller la consommation croissante des pyrites occasionnée par les prix relativement plus élevés demandés pour le soufre brut.

Le record pour la consommation du soufre aux Etats-Unis a été atteint l'année dernière. Elle atteint 508 578 tonnes, mais de ce nombre 122 126 tonnes ou 24 % seulement ont été fournies par les Etats-Unis surtout sous forme de pyrite de fer. Des 386 452 tonnes ou 76 % achetées à l'étranger, l'association Sicilienne pour le soufre a fourni 152 876 ou 39 % et les mines de pyrites espagnoles ont fourni presque tout le reste. En tête des consommateurs américains sont les fabricants d'acide sulfurique pour le raffinement du pétrole et pour la fabrication des engrais artificiels. Les fabriques de papiers sont aussi de gros consommateurs. Ces trois industries ont amené les Etats-Unis au rang de plus gros consommateur de soufre du monde entier.

Il n'y a pratiquement que trois dépots de soufre exploités aux Etats-Unis, ceux de la Louisiane, de Névada et de l'Utah. C'est surtout le premier dont le développement promet de rendre les Etats-Unis indépendants pour la consommation du soufre. Les premiers travaux eurent lieu vers 1880-85, et la carrière mouvementée d'au moins quatre compagnies exploitantes qui n'existent plus aujourd'hui, a créé pour ce dépôt de soufre unique une histoire intéressante. On trouve le soufre de la Louisiane surtout dans le carbonate de chaux ; il est situé dans la paroisse de Calcassien à 230 milles (1) ouest de la Nouvelle Orléans à 12 milles du lac Charles et à 16 milles du col de Sabine. Le minerai est riche et d'accès facile. Les premiers sondages furent faits en vue du pétrole, mais quand on eut découvert le soufre, on fit un puits suivant le système Kind-Chaudron et on essaya divers procédés. Le fonçage des puits coûtait cher et leur développement était entravé par des sables mouvants, mous et humides, et par des graviers ce qui fit abandonner ce procédé. D'un autre côté, la cherté de la main-d'œuvre aux Etats-Unis rend l'exploitation d'une mine de soufre au moyen de puits inapplicable, à cause du bas prix de la main-d'œuvre en Sicile et de ses moindres frais de transport pour traverser l'océan que pour transporter par voie ferrée le soufre dans l'intérieur de l'Amériqué. En conséquence on ne peut employer que le procédé breveté en 1891 par M. Hermann Frasch. Ce procédé consiste à fondre le soufre dans la terre et à l'envoyer à la surface du sol à l'état liquide. Ce procédé seul permet au soufre américain, extrait par des Américains, de lutter avec succès contre le soufre de Sicile. M. Frasch prétend même que le prix de revient est si bon marché qu'il permettrait d'exporter le soufre en Sicile et de le vendre là même au même prix que le soufre indigène.

Les gisements de soufre de la paroisse de Calcassien (2) ressemblent beaucoup à ceux de Sicile qui furent décrits minutieusement dans le VIIIe vol. de « *The mineral industry* ». Par suite de la présence de sables mouvants, humides et de graviers, comme nous venons de le dire, on fut obligé d'employer une méthode spéciale unique pour pouvoir extraire le soufre avec succès et à bon compte. Les points essentiels du procédé sont de foncer un puits comme pour le pétrole et d'introduire au moyen de tubes en fer de l'eau très chaude qui fait fondre le soufre, qui est alors envoyé à la surface sous forme liquide dans des réservoirs où il se solidifie. On le casse alors et on le vend. Ce procédé le raffine déjà et donne 98 % pour la deuxième qualité et 99,5 % pour la première. La différence de prix entre des deux qualités est de 30 cents (1 fr. 50). En octobre, la seconde qualité faisait 21,20 $ (106 fr.) et la première 21,50 $ (107 fr. 50). Ceci à New-York. Les frais de transport par bateau sont de 25 cents (1 fr. 25) la tonne pour Baltimore et Philadelphie et de 15 cents (0 fr. 75) pour Portland (Maine). Les meilleures secondes qualités non mélangées envoyées de Sicile, qui constituent la plus grande partie du soufre envoyé en Amérique, ne paient pas de droits et sont vendues 21,50 $ la tonne à New-York. Tandis que les meilleures troisièmes sont vendues de 50 à 75 cents de moins par tonne. Les secondes qui donnaient avant 98 à 99 % de soufre pur, valent bien moins depuis qu'on a pris l'habitude de mélanger avec des troisièmes donnant moins de 96 %. Il est bon de mentionner ici que les « Louisiana secondes » sont obtenues en mélangeant suffisamment de débris à la première pour l'amener à la valeur des meilleures secondes non mélangées de Sicile. On expédie du soufre de Louisiane en France, en Allemagne et en Angleterre.

La méthode d'extraction du soufre employée dans la Louisiane, où se trouvent les dépôts de soufre les plus riches et les plus accessibles des Etats-Unis, est unique dans son genre, à cause des graviers et des sables qui se trouvent au-dessus du dépôt du minéral. Ainsi que l'ont montré les sondages, la couche de soufre se trouve être d'une épaisseur de 110 à 125 pieds (33 mètres à 37 mètres 50), la partie supérieure étant à 350 pieds (105 mètres) environ au-dessous de la surface du sol. On fore un puits par le procédé Frasch.

Le procédé Frasch consiste à forer un trou de sonde précisément de la même manière que pour le pétrole. On le revêt intérieurement d'un tube de fer de 10 inches (3) de diamètre. Ce tube pénètre de 10 pieds (4) le roc qui se trouve au-dessus de la couche de soufre. A l'intérieur du tube de 10 inches on en place un autre de 6 inches, puis à l'intérieur de celui-ci un de 3 inches et enfin un de 1 inche à l'intérieur de ce dernier. Le trou de sonde est poussé jusqu'au fond de la couche de soufre et on pousse jusqu'au bout les tubes de 6, 3 et 1 inches. On introduit dans les

(1) Le mille est de 1610 mètres. — (2) *Engineering and Mining journal*, **1904**, II, p. 599.
(3) 1 inches = 25 millimètres. — (4) Le pied anglais = 30 centimètres.

tubes de l'eau à 330° F (165°,5 centig.) et à la pression correspondant à cette température. A son arrivée au contact du soufre, elle fait fondre ce dernier qui se rassemble au fond du puits en une mince couche liquide de densité égale à 2 environ. Le soufre étant insoluble dans l'eau, il n'arrive à la surface qu'un soufre pur liquide. Au lieu de pomper le liquide comme dans le cas du pétrole, on fait arriver de l'air comprimé dans le plus petit tube. Les bulles d'air qui se mélangent à la colonne de soufre liquide en diminuent encore le poids et cette colonne monte avec une assez grande rapidité. La roche qui contient le soufre est analogue à celle où on trouve le pétrole. M. Frasch prétend en outre que la roche contient encore de l'eau sulfureuse qui a donné lieu au gisement. Cette eau sulfureuse occupe dans la roche un volume plus grand que le soufre lui-même. C'est cette eau qui a gêné au début l'exploitation. En effet, l'arrivée de cette eau en plus grand volume que celle envoyée finissait par amener un équilibre de température inférieur à la fusion du soufre. Toutefois, on finit par envoyer de telles quantités d'eau chaude que l'eau du puits elle-même finit par s'échauffer et par aider à l'extraction tellement que le débit a passé de 2 000 à 23 000 tonnes par puits. A l'heure actuelle la capacité calorifique de *Sulphur Mine* est suffisante pour faire marcher deux puits avec un débit journalier de 500 à 700 tonnes de soufre. Le maximum par jour pour un puits est de 550 tonnes et le record pour deux puits est de 850 tonnes. La production moyenne par mois est entre 15 000 et 16 500 tonnes de soufre qu'on emmagasine dans de grands réservoirs de 72 pieds carrés et 14 pieds de profondeur. L'*Union Sulphur C°* au capital de 200 000 $ (1 000 000 fr.) possède 36 chaudières de 150 H. P. chacun employant 1 200 gallons de pétrole par jour pour faire marcher deux puits. On doit forer encore un autre puits. En calculant d'après le débit actuel, la Louisiane produira cette année environ 200 000 tonnes de soufre. Le soufre rendu à New-York, Philadelphie, Baltimore ou Portland (Maine) cote de 21,20 à 21,45 $ la tonne pour la deuxième qualité et de 21,50 à 21,75 $ (107,50 à 108,75 fr.) la tonne pour la première qualité à 99,5 °/₀ de soufre.

Origine du radium.

Par **M. Herbert N. Mecoy.**

(*Chemical News*, 14 octobre **1904**.)

Les chimistes divisent généralement les substances radio-actives en deux classes : en substances radio-actives permanentes et en substances radio-actives temporaires. La première classe comprend des corps tels que l'uranium, le thorium et le radium ; la seconde classe comprend l'uranium X, le thorium X, l'émanation du radium et le polonium. L'activité de la seconde catégorie des corps est de courte durée ; dans certains cas elle disparaît au bout de quelques minutes, parfois au contraire elle persiste durant des mois. On attribue généralement l'extinction de l'activité, soit à la transformation de la substance radio-active soit à sa décomposition chimique.

Parfois la substance radio-active, avant de s'éteindre, passe par deux ou même par un nombre plus grand d'états successifs. Ainsi l'émanation du radium donne naissance à l'émanation X (précédemment appelée « activité excitée »), le thorium X engendre l'émanation du thorium. Ces différents états sont caractérisés par la valeur de l'activité décroissante, par le pouvoir de pénétration et par le degré de déviabilité des rayons qu'ils émettent. Le produit final est toujours inactif.

Il n'y a que trois éléments qui sont considérés comme radio-actifs permanents ; ce sont l'uranium, le thorium et le radium. Un poids d'une de ces substances étant donné, son activité est affirmée rester constante. Cette affirmation toutefois est passible d'objections. Si on avait, fait des déterminations exactes de la radio-activité et que d'autre part l'observation eût été suffisamment prolongée, l'affirmation s'imposerait ; or, il n'en est rien : en effet, les procédés de mesures actuellement usités ne permettent guère de mesurer exactement la radio-activité ; en second lieu la durée d'observation n'est jamais allée au delà de plusieurs années. Donc, le fait de l'existence des corps radio-actifs permanents n'est pas le résultat d'expérimentation directe, il n'y a aucune raison absolument valable pour l'admettre. Bien au contraire, certaines preuves indirectes s'y opposent en militant en faveur de l'hypothèse inverse ; la permanence ne serait donc qu'apparente, les substances radio-actives soi-disant permanentes ne se distingueraient des substances actives temporaires que parce que la vitesse de leur décomposition est très petite.

Ces preuves sont au nombre de trois :

1° Il est indiscutablement établi que deux d'entre les trois espèces de rayons émis par les substances radio-actives, notamment les rayons *a* et *b*, sont de nature matérielle (Rutherford et Soddy, *Phil. Mag.*, **1903** [6], V, 576). Il en résulte que la radio-activité est un phénomène qui accompagne la destruction (soit décomposition ou bien transformation) de la matière dont la substance radio-active est composée. Il n'y a même rien d'impossible en ce que les deux faits soient dans un rapport plus intime, que l'activité soit l'effet de la destruction de la matière. Il est donc inadmissible que la radio-activité soit permanente.

2° Il a été dit plus haut que l'uranium et le thorium donnent naissance à des substances actives temporaires. Rutherford et Soddy (*Phil. Mag.*, **1903**, [6], V, 441) ont fait des recherches sur la décomposition et la production de l'uranium X (Crookes, *Proc. Roy. Soc.*, **1900**, 409 ; Becquerel *C. R.*, **1900**, CXXXI, 137). Ils ont montré que l'activité de l'uranium X décroît très rapidement (elle tombe jusqu'à la moitié de sa valeur initiale en vingt-deux jours). C'est à eux aussi que revient l'honneur d'avoir fait la découverte mémorable que l'uranium X n'est pas une impureté accidentelle de l'uranium, mais qu'il est continuellement produit par lui. Si on enlève à un composé uranique l'uranium X qu'il contient, il

en recouvrera au bout de quelques semaines une quantité qui sera sensiblement égale à celle qui a été déplacée. Le processus peut être répété à l'infini. La vitesse de désactivation de l'uranium X est proportionnelle à la valeur de l'activité conservée. Donc, conformément à la loi des masses, la réaction est de « premier ordre ». C'est une réaction « monomoléculaire ». La reconstitution de l'uranium X suit une marche que fait prévoir l'hypothèse d'après laquelle la production de l'uranium X est proportionnelle à la masse pratiquement constante de l'uranium, et sa décomposition est proportionnelle à sa masse propre.

D'une manière absolument analogue, le thorium produit continuellement une substance radio-active temporaire, le thorium X (Rutherford et Soddy, *Phil. Mag.*, **1902** [6], IV, 381); le radium donne naissance à l'émanation. Celle-ci se produit spontanément et continuellement (Rutherford et Barnes, *Phil. Mag.* **1904** [6], VII, 202); elle paraît être de nature gazeuse; il est presque certain qu'elle est de nature matérielle. Cette supposition a trouvé une preuve décisive dans la découverte de Ramsay et Soddy (*Nature*, **1903**, LXVIII, 354; *Zeitschr. f. Physik. Chem.*, **1904**, XLVII, 490) qui ont montré que l'émanation du radium se transforme finalement en hélium.

Toutes les recherches quantitatives qui ont été faites jusqu'ici font ressortir que les transformations des substances radio-actives temporaires sont des réactions de « premier ordre ». Bien que l'activité de ces substances secondaires soit considérable par rapport à l'activité des substances-mères, leur masse actuelle est excessivement petite. Toutefois, l'émission continuelle de particules matérielles doit être suivie d'une transformation sensible, ou même complète, de la substance-mère (1).

3° Enfin, il est plus que probable que la radio-activité ne tire pas son origine des excitations externes. Elle ne décroît pas sous des plateaux de plomb les plus lourds. Elster et Geitel (*Weid. Ann.*, **1898**, LXVI, 735) ont trouvé que la radio-activité de l'uranium n'est pas diminuée au fond d'un puits de 850 mètres. Or, il est inadmissible que des excitations externes puissent pénétrer des couches de terre de cette épaisseur sans rien perdre de leur intensité. Si donc la source d'énergie des substances radio-actives est interne (Rutherford, *Phil. Mag.*, **1903** [6], V, 576), nous en devons conclure, conformément à la loi de conservation d'énergie, qu'aucun corps ne peut être radio-actif d'une façon continue et invariable.

L'idée de l'existence des corps radio-actifs permanents doit donc être abandonnée; l'activité dite permanente obéit probablement aux mêmes lois que celle des substances actives temporaires. Certaines évaluations ont été faites des variations de poids du radium, du thorium et de l'uranium. Pour Rutherford (*Phil. Mag.*, **1903** [6], V, 590), la perte de poids du radium est 1/1000 de sa masse totale, elle est 1 000 000 plus grande que celle du thorium.

Il ressort de ces évaluations qu'une seule période géologique, relativement courte, suffit pour faire décomposer le radium et le faire disparaître de la surface de la terre. Pour expliquer le fait que le radium existe toujours, il faut admettre qu'il est continuellement produit par une substance qui se transforme plus lentement que lui. Le radium serait à cette substance-mère ce que le thorium X est au thorium et l'uranium X à l'uranium.

Un problème de chimie dynamique de cette importance mérite d'être traité d'une manière plus générale. Soit une série de transformations irréversibles, représentée par le schéma suivant.

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \ldots\ldots N$$

Admettons que ces transformations sont proportionnelles aux masses, qu'elles présentent des réactions de « premier ordre ». Soit, d'autre part, Ka, Kb, Ke les vitesses constantes des transformations successives. Si donc A représente la masse de la substance A, KaA est la masse de B produite en une unité de temps, KaB la masse de C, etc.

Supposons, enfin, que la masse A reste constante. La vitesse de transformation de B restera, par conséquent, constante elle aussi, et sera KaA. La masse B ira en augmentant jusqu'à ce qu'à un moment donné un équilibre intervienne entre les réactions inverses de formation et de destruction de B, c'est ce qui a lieu au moment où

$$KbB = KaA$$

La valeur maxima de B est donc atteinte lorsque

$$B = \frac{Ka}{Kb} A \qquad (1)$$

A partir de ce moment, la masse B restera constante. Dès lors C se comportera vis-à-vis de B de la même façon que B se comportait vis-à-vis de A. Les réactions entre B et C aboutiront à un équilibre, la valeur maxima de C sera représentée par l'équation

$$C = \frac{Kb}{Kc} B$$

De même

$$D = \frac{Kc}{Kd} C$$

En combinant ces équations on obtient

$$C = \frac{Ka}{Ke} A$$

et finalement

$$N = \frac{Ka}{Kn} A \qquad (2)$$

(1) La communication de Heydweiller présente un intérêt particulier (*Phys. Zeit.*, **1902**, IV, 81) relative aux pertes de poids que subit un composé de radium enfermé dans une enceinte hermétiquement close.

Ces équations se laissent traduire par l'énoncé suivant : lorsqu'une série de réactions irréversibles, de premier ordre, aboutit à un équibre et que la masse du produit initial reste constante, la masse de chacun des produits successifs restera également constante.

Nous n'avons traité jusqu'ici que les cas d'équilibre, mais on peut arriver facilement à des équations générales. Prenons le produit B. Etant donné qu'il s'en produit par unité de temps KaA, qu'il s'en décompose KbB, il en résulte que l'accroissement de sa masse par unité de temps est $KaA - KbB$, d'où

$$\frac{aB}{dt} = KaA - KbB \qquad (3)$$

t est le temps. L'intégrale de l'équation 3, pour le cas où $B = 0$ et $t = 0$, est

$$B = \frac{Ka}{Kb} A(1 - e^{-Kb - t}) \qquad (4)$$

Si $t = \infty$, on aura $e^{-Kbt} = 0$ et $B = \frac{Ka}{Kb}$, comme précédemment, dès le cas d'un équilibre.

Au lieu des variations des masses, on peut étudier les variations d'activité, d'autant plus qu'en fait ce sont celles-ci qui sont mesurées. Rutherford et Soddy (*Phil. Mag.*, **1902** [6], IV, 381) ont noté sur une préparation de thorium, préalablement débarrassée de thorium X, l'accroissement d'activité consécutif à la reproduction du thorium X. Ils ont exprimé le résultat obtenu par l'équation suivante :

$$Jt = Jo(1 - e^{-\lambda t})$$

Où Jt est l'activité au temps t, et Jo est l'activité au moment où la valeur maxima de thorium X est atteinte.

λ est une constante caractéristique pour la réaction. Cette équation diffère de l'équation (4) en ce qu'elle exprime la valeur maxima de la variable par Jo, déterminée expérimentalement. L'équation de Rutherford et Soddy s'applique aussi aux variations déterminées par la production de l'uranium X à partir de l'uranium (*Phil. Mag.*, **1903** [6], V, 444) et à la production de l'émanation du radium par le radium (*Phil. Mag.*, **1904** [6], VII, 202).

L'équation (4) nous permet de calculer le temps qu'il faut à une substance donnée pour atteindre une fraction déterminée de sa valeur maxima. Pour 99 % de la valeur maxima, l'équation donne :

$$e^{-Kt} = 0,001$$

et

$$t = \frac{2 \times 2,3}{K} = \frac{4,6}{K} \qquad (5)$$

Pour 99,9 % du maximum, l'équation donne :

$$e^{-Kt} = 0,001$$

et

$$t = \frac{3 \times 2,3}{K} = \frac{6,9}{K}$$

Le temps qu'une substance demande pour arriver à un maximum est donc inversement proportionnel à la vitesse de décomposition. Pour qu'une substance puisse atteindre pratiquement une valeur limitée, il suffit que sa vitesse de décomposition soit très grande par rapport à la vitesse de décomposttion de la substance mère, ou bien que la masse de la substance initiale ne varie pas ; c'est notamment cette seconde condition qui a été prise en considération dans ce qui précède. Inversement, lorsque la vitesse de décomposition d'un membre quelconque, N, d'une série, est très petite par rapport à celle du membre qui le précède, il n'est pas difficile de déterminer par le calcul quel est le temps qu'il faut à la substance N, pour arriver à son maximum.

Déperdition et origine du radium

Ces considérations peuvent être appliquées au cas du radium. Il a été dit plus haut que le radium se décompose probablement avec la vitesse de 1/10 % par an. D'après cette évaluation, $K = 0,001$ pour le cas où l'unité de temps est un an. En substituant à K, dans l'équation $t = \frac{4,6}{K}$, le nombre 0,001 nous arriverons à $t = 4\,600$ ans. Il en résulte que le radium n'aura atteint sa masse maxima que dans les minerais qui ont dépassé l'âge de 5 000 ans. Suivant l'équation (1), $R = \frac{K'}{K} A$, où K est la vitesse de désactivation de la substance A qui, en se décomposant, donne naissance au radium soit directement (A ⋙→ Ra ou bien indirectement, comme l'indique le schéma.

A ⋙→ B ⋙→ C ..... ⋙→ Ra

Conformément à une observation précédente, ceci ne pourra être réalisé qu'à la condition que K soit très grand par rapport à K. Dans ce cas, A pourra être considéré comme pratiquement constant.

Il est probable que la plupart des minerais sont d'un âge qui dépasse 5 000 ans. Suivant la théorie donnée plus haut, un certain rapport doit exister entre la valeur du radium et celle de la substance qui lui a donné naissance. Le fait que le radium se trouve dans beaucoup de minerais uraniques, semble indiquer qu'il existe un rapport cynétique entre le radium et l'uranium ; d'autant plus que celui-ci est radio-actif, se décompose certainement, bien que sa vitesse de décomposition soit très petite par rapport à celle du radium. Dans le cas où l'hypothèse serait vraie, tous les minerais uraniques devraient contenir du radium en des quantités directement proportionnelles à leur teneur en uranium. La même conclusion s'imposerait encore pour trouver les substances intermédiaires, telles que l'ura-

nium X et les substances successives telles que l'émanation du radium, l'émanation X, etc. Ceci étant, il en résulterait que la radio-activité de tout minerai radio-actif serait proportionnelle à la teneur du minerai en uranium.

Le fait que la radio-activité de certains minerais uraniques est plus forte que celle de l'uranium qu'ils contiennent a amené, comme on sait, la découverte du radium (*Compt. Rend.*, P. et S. Curie et Bémont, CXXVII, 1215). Mais la question était de savoir si c'est une propriété commune à tous les minerais uraniques, s'ils possèdent tous un excès de radio-activité.

Pour trancher cette question, on a examiné beaucoup de minerais uraniques de diverses provenances. Leur radio-activité a été mesurée par la méthode électrique, on a de même déterminé leur teneur en uranium. Les résultats obtenus ont pleinement justifié l'hypothèse de l'origine uranique du radium. Il a été trouvé que l'activité de tous les minerais uraniques, exempts de thorium, est directement proportionnelle à l'uranium qu'ils contiennent. Un minerai uranique étant donné, la valeur de sa radio-activité divisée par sa teneur en pourcentage de l'uranium est une constante. Cette constante peut être appelée *coefficient d'activité*.

De même que les composés uraniques naturels, les composés uraniques préparés chimiquement ont été l'objet de recherches. Il a été trouvé que leur radio-activité est proportionnelle à l'uranium qu'ils contiennent.

Il existe aussi un cœfficient d'activité constant pour ces produits uraniques purs. Toutefois, la valeur du cœfficient d'activité des minerais est cinq fois plus grande que celle des composés uraniques purs. Cet excès d'activité est dû à la présence, dans les minerais, du radium, des produits intermédiaires et des produits de décomposition. Ces faits sont bien en accord avec la théorie qui précède.

Détermination de la radioactivité

Les déterminations de la radio-activité ont été faites à l'aide d'un électroscope à feuilles d'aluminium du type décrit par Hammer (*Trans. Am. Electrochem. soc.*, **1902**, III, 316). Il a été chargé à l'aide d'une batterie. La cage métallique de l'électroscope qui, en communication avec le sol, est reliée au pôle positif de la batterie, le plateau qui est en communicaiion avec les feuilles d'aluminium est relié au pôle négatif. La position de la feuille était observée au moyen d'un microscope, dont l'échelle portait 80 divisions Le microscope était réglé de telle façon qu'un bout de l'échelle correspondait à une charge voisine de 115 volts et l'autre 205 volts. Pour les mesures à faire, l'électroscope était chargé de 240 volts. De ce chef l'image de la petite feuille était rejetée au delà de l'échelle. Le temps qu'il fallait à l'image pour parcourir, pendant la décharge, les 80 divisions de l'échelle, était noté au moyen d'une montre à arrêt qui indiquait les cinquièmes de seconde. Toutes les fois qu'on opérait en l'absence de produits radioactifs, il fallait prolonger la décharge pendant une heure pour faire à l'image toutes les 80 divisions de l'échelle. Avec 0,5 gr. de minerai le plus pur, la décharge ne prenait que 15 secondes.

Pour mesurer la radioactivité d'un échantillon, on en réduit 0,5 gr. en poudre fine et on l'étale, aussi uniformément que possible, sur le fond d'une capsule métallique arrondie et peu profonde, d'un diamètre de 7 centimètres. La capsule avec son contenu était placée au-dessous du niveau du plateau en cuivre qui est en communication avec la feuille d'aluminium. La capsule était posée sur un support, bon conducteur, qui était en communication électrique avec la cage métallique de l'électrolyse. La durée de décharge variait avec la distance qui séparait la capsule du plateau en cuivre (Rutherford, *Phil. Mag.*, **1899** [5], XLVII, 120). Ces variations sont enregistrées dans le tableau I. Toutes les expériences ont été faites avec 0,5 gr. de gummite, comme substance radio-active.

TABLEAU I

Distance en centimètres	Temps en 1/5 de seconde	Moyenne	Distance en centimètres	Temps en 1/5 de seconde	Moyenne
8,0	97, 95, 98	97	3,3	77, 78, 77	77
5,9	83, 80, 83, 83	82	2,0	88, 87, 89	88
3,9	79, 80, 77, 78, 78	78	1,3	111, 108, 110	110

La plus grande vitesse de décharge s'est manifestée à la distance de 3-4 centimètres. Le tableau montre que, dans toutes les déterminations, la différence entre les nombres trouvés et leurs moyennes ne dépassait pas 2 %.

Ceci représente le degré de précision de l'appareil. La durée de décharge des substances faiblement radioactives doit subir des corrections à cause de la décharge spontanée de l'électroscope vide. Soit t la durée de décharge en présence d'une substance active donnée, et a la durée de décharge en l'absence de toute substance active ; la durée de décharge, θ, due à la substance active, est déduite de l'équation suivante :

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{a} + \frac{1}{\theta}; \qquad \text{d'où} \qquad \theta = \frac{a \times t}{a - t}.$$

La valeur de a reste presque constante de jour en jour. Sa valeur moyenne ne dépasse pas 56 minutes ou 16 800 cinquièmes de seconde. Un échantillon étant donné, son activité est inversement proportionnelle à la durée de décharge θ. Si P est la masse de l'uranium présent, le cœfficient d'activité K est donné par l'équation.

$$K = \frac{1}{P \times \theta}.$$

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 24 juillet. — Sur l'éclipse solaire totale du 30 août 1905. Note de M. Jansen.

Sur un cas simple où se calculent aisément l'action mutuelle des anneaux juxtaposés constituant un tuyau et l'influence de cette action mutuelle sur la propagation des ondes liquides dans le tuyau. Note de M. Boussinesq.

— Sur la nature du glucoside cyanhydrique du sureau. Note de MM. Guignard et Houdas.

Ce glucoside ne serait autre que l'amygdaline.

— Dédoublement catalytique des dérivés monochlorés forméniques au contact des chlorures métalliques anhydres. Note de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe.

Le chlorure de nickel anhydre employé seul vis-à-vis des chlorures forméniques, en l'absence d'hydrogène peut réaliser le dédoublement du dérivé halogéné en hydracide et carbure éthylénique. Cette propriété appartient aux divers chlorures anhydres issus des métaux divalents, nickel, cobalt, fer, cadmium, plomb, baryum, etc. Tous ces chlorures agissent catalytiquement à porter de 260° et facilement vers 300° pour dédoubler les dérivés monochlorés forméniques en hydracide et carbure éthylénique correspondant.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Le tome 1er de la *Revue des sciences photographiques, photochimie, photophysique, applications scientifiques de la photographie*. Rédacteur en chef G. H. Niewenglowski.

— Sur la convergence de la table des réduites d'une fraction rationnelle. Note de M. H. Padé.

— Recherches expérimentales sur l'effet des membranes dans les chaînes liquides. Note de MM. Chanoz.

— L'hystérésis d'aimantation de la pyrrhotine. Note de M. Pierre Weiss.

— Sur un stéréoscope dièdre à grand champ, à miroir bissecteur. Note de M. Léon Pigeon.

— Sur la fluorescence. Note de M. Camichel.

1° Dans cette note il a été vérifié que l'intensité de la lumière émise par la fluorescence est proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice ; 2° Le coefficient d'absorption d'un corps fluorescent ne varie pas au moment de la fluorescence.

— Influence de la vapeur d'eau sur la réaction de l'anhydride carbonique par le charbon. Note de M. O. Boudouard.

L'action plus énergique des gaz réducteurs secs sur les oxydes de fer ne provient pas d'une proportion plus grande d'oxyde de carbone dans le mélange gazeux, mais bien d'une différence dans l'état hygrométrique.

— Sur l'extension à l'oxyde de zinc d'une méthode de reproduction des silicates de potasse et d'autres bases. Note de M. A. Duboin.

En faisant réagir de l'oxyde de zinc précipité sur de la silice dissoute dans du fluorure de potassium, on obtient : 1° Un produit ayant une densité à 0° égale à 3.68 et représenté par la formule $K^2O\,6ZnO,\,4SiO^2$; 2° un produit $D_0 = 2{,}96$ de formule $8\,K^2O,\,9\,ZnO,\,17\,SiO^2$.

— Sur un sous-iodure de phosphore et sur le rôle de ce corps dans la transformation allotropique du phosphore. Note de M. R. Boulouch.

On obtient un sous-iodure de phosphore de formule P^4I en soumettant à l'action de la lumière solaire des poids égaux de phosphore et d'iode dissous dans le sulfure de carbone. Ce corps est dissous dans les solutions d'iode en donnant un bi ou triodure de phosphure. Chauffé il se décompose peu à peu en donnant du phosphore rouge retenant des traces d'iode.

— Sur un iodochloronitrite de potassium. Note de M. Quennessen.

En traitant à chaud un azotite double d'iridium et de potassium par l'acide chlorhydrique, on obtient un sel répondant à la formule $Ir^3Cl^{16}(AzO^2)^8K^{12},\,4\,H^2O$ qui est un composé azoté du tétrachlorure d'iridium, alors que jusqu'ici on n'avait obtenu que des combinaisons azotées du sesquichlorure.

— Action du sulfite de soude sur l'éthanal. Note de MM. Seyewetz et Bardin.

Lorsqu'on fait réagir à froid le sulfite de soude à 15 % sur l'éthanal il se produit de l'aldéhyde crotonique. On obtient un rendement de 40 %.

— Sur la spartéine. Hydrate de méthyl, diméthyl et triméthylspartéinium. Note de MM. Charles Moureu et Amand Valeur.

En appliquant la méthode de Hofmann à la spartéine, on obtient une base ne contenant plus qu'un atome d'azote l'hémispartéilène $AzC^{15}H^{23}$ qui est une base tertiaire.

L'obtention de méthyl et diméthylspartéine, bases tertiaires de plus grande complexité moléculaire que la spartéine, et, d'autre part, la formation abondante de triméthylamine à la troisième méthytation seulement établissent que dans la spartéine, les trois valences de l'un des atomes d'azote sont engagées dans un noyau bicyclique. Or, si la formule de la spartéine est symétrique, cette conclusion est également valable pour le second atome d'azote.

— Sur la gentiine. Note de M. Georges Tanret.

La gentiine est un glucoside peu soluble qui accompagne la gentiopicrine. Par hydrolyse elle se dédouble en glucose, xylose et gentiénine.

$$C^{25}H^{28}O^{14} + 2\,H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^5H^{10}O^5 + C^{14}H^{10}O^5$$

— Equilibre chimique du système gaz ammoniac et chlorhydrate d'isoamylamine primaire. Note de M. Félix Bidet.

— Sur la régénération de la radicale lésée. Note de M. P. Ledoux.

— Sur les crevettes du genre *Caricyphus* provenant des collections de S. A. S., le Prince de Monaco. Note de M. Coutière.

— Sur la croissance en poids du poulet. Note de Mlle M. Stefanowska.

— Expérience du lavage mécanique du sang. Note de M. Ch. Répin.

— Les combustions intraorganiques mesurées par les échanges respiratoires ne sont pas modifiées par un séjour prolongé à l'altitude de 4 350 mètres. Note de M. G. Kuss.

— Sur la présence de venin dans les œufs d'abeilles. Note de M. C. Phisalix.

— Sur la production de travail mécanique par les muscles adducteurs des acéphales. Note de M. P. Marceau.

— Germination et croissance de la cellule artificielle. Note de M. Stéphane Leduc.

— Etude du diaphragme par l'orthodiascopie. Note de M. Guilleminet.

— Les mouvements généraux de l'atmosphère en hiver. Note de M. Paul Garrigan-Lagrange.

— MM. Kilian et Paulin adressent de Grenoble une dépêche, relative à une secousse sismique ressentie le 24 juillet.

— Le P. Cirera adresse de Tortosa une dépêche relative à un mouvement microsismique constaté le 23 juillet.

Séance du 31 juillet. — Etude de la réfraction à toutes les hauteurs. Formules relatives à la détermination des coordonnées des astres. Note de M. Lœwy.

— Sur une homogrégarine des Gerboises. Note de M. Laveran.

— Sur une réaction secondaires des composés halogénés organo-magnésiens. Note de M. Paul Sabatier et Mailhe.

L'action de la cyclohexanone sur le bromure d'isobutyle magnésium fournit un composé cristallisé dont la destruction par l'eau ne donne guère que 10 % d'isobutylcyclohexanol tertiaire. La majeure partie de la cyclohexanone fournit du cyclohexanol. Il y a production de butylène dans le cours de la réaction.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>CH.\,CH^2.\,MgI + CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix}\!>CO =$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>C : CH^2 + CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix}\!>CH - O - MgI$$

Cette perturbation paraît tout à fait générale, habituellement très faible dans le cas des aldéhydes grasses et même aromatiques, elle est plus importante avec le chloral, et généralement avec les acétones surtout avec les acétones aromatiques ou cycloforméniques. La nature des organo-magnésiens mis en présence de l'acétone influe puissamment sur l'intensité de la réaction secondaire.

Dans certains cas, tout au moins au voisinage de la température ordinaire, la réaction normale est à peu près totalement supprimée. La réaction secondaire ayant lieu toute seule.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce la mort de M. Ernest Bichat, doyen de la Faculté des sciences de l'Université de Nancy, correspondant de l'académie pour la section de Physique.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un ouvrage intitulé :« Recherches sur les Lémuriens disparus et en particulier sur ceux qui vivaient à Madagascar », par G. Grandidier.

— Sur la théorie des surfaces et des enveloppes de sphères en Géométrie anallagmatique. Note de M. Demoulin.

— Sur les propriétés d'une fonction holomorphe dans un cercle où elle ne prend pas les valeurs zéro et un. Note de M. Boutroux.

— Sur des nouvelles séries de polynômes. Note de M. A. Buhl.

— Sur le frottement de glissement. Note de M. de Sparre.

— Passage de l'électricité à travers les couches gazeuses de grande épaisseur. Note de M. E. Bouty.

— Le détecteur électrolytique à pointe métallique. Nete de M. G. Ferrié.

— Sur le phénomène de Majorana. Note de MM. A. Cotton et H. Mouton.

— Sur un mégaphone. Note de MM. G. Laudet et L. Gaumont.

— Sur l'état de la matière au voisinage du point critique. Note de MM. Gabriel Bertrand et Jean Lecarme.

Il semble qu'au voisinage de la température critique aussi bien un peu au-dessus qu'au-dessous de cette température, la matière existe à la fois à l'état liquide et à l'état gazeux.

— Sur différents états d'oxydation de la poudre d'aluminium. Note de M. Kohn Abrest.

Lorsqu'on chauffe de l'aluminium en poudre dans un tube ouvert à ses deux extrémités, on observe que l'oxydation commence à devenir sensible à partir de 400° ; elle augmente ensuite lentement et régulièrement jusqu'à 625°. Entre 625° et 750, l'oxydation reste constante. Elle augmente rapidement vers 800. Cette oxydation atteint son maximum vers 1 000°, à partir de ce point, elle reste de nouveau constante jusqu'à 1 200°. En soumettant la poudre pendant une heure à un chauffage progressif de 500° à 1 050°, l'augmentation de poids égalait environ 59 % ce qui correspondrait à la formation d'un oxyde de formule AlO dont l'existence n'est pas certaine jusqu'à présent.

— Influence de la fragilité de l'acier sur les effets du cisaillement, du poinçonnage et du brochage dans la chaudronnerie. Note de M. Ch. Frémont.

Il résulte de cette note que la diminution de la résistance vive constatée surtout après brochage, provient de ce qu'une partie de la résistance vive initiale a été absorbée par le travail mécanique du

poinçonnage et du brochage, mais que la résistance vive résiduelle est de beaucoup supérieure à celle des tôles fragiles même avec trous perforés. La faute n'est donc pas tant de poinçonner et de brocher que d'employer le métal fragile.

— Modification de la qualité du métal des rivets par l'opération du rivetage. Note de M. Charpy.

La résilience ou résistance vive à la rupture sur barreau entaillé peut varier suivant le mode de traitement thermique pour un même métal dans le rapport de 1 à 40 et même davantage. Entre ces deux cas extrêmes, on peut obtenir tous les états intermédiaires. Dans le rivetage, les circonstances du traitement subit par le métal sont à peu près définies par les conditions du travail à exécuter. Or, suivant l'état initial sous lequel on prendra le métal à rivets, on obtiendra, par le rivetage soit une amélioration, soit une détérioration.

— Sur la constitution de la spartéine. Note de M. Moureu et Amand Valeur.

La spartéine contient deux noyaux azotés bicycliques en position symétrique ; on peut la représenter par le schéma suivant :

```
              CH                                 CH
              |                                  |
            /\|\                               /\|\
    CH² — /  |CH²| \ — CH²            CH² — /  |CH²| \ — CH²
          |   |   |                         |   |   |
          |  CH²  |                         |  CH²  |
    CH² — \  |   / — CH — CH² — CH —        \  |   / — CH²
            \|/                               \|/
             |                                 |
             Az                                Az
```

— Oxydoses chimiques. Note deM. G. Baudran.

L'auteur donne le nom d'oxyphores aux corps susceptibles de celles de l'oxygène, telle la solution aqueuse de chlore, de brome et d'iode.

— Sur la variation de la fonction basique dans les sels de chrome. Note de M. Albert Colson.

Le pentasulfate chromique normalement préparé présentant une certaine sensibilité aux réactifs, l'oxyde de chrome précipité de l'alun de chrome avait été considéré comme un oxyde condensé. Or, avec l'acide acétique, cet oxyde donne une dissolution qui contient en apparence un acétate normal, mais qui contient en réalité 1/3 de l'acide acétique à l'état libre. En outre dans cet acétate l'oxyde de chrome n'est pas complètement précipité par la potasse. Ici encore la résistance de l'acétate aux alcalis provient de ce que l'oxyde de chrome est accompagné d'un changement d'état, lorsqu'on le précipite. Du reste ces transformations lentes de l'oxyde chromique vert sont fréquentes.

— Sur la présence de pigments biliaires chez lg sangsue médicinale. Note de M. Camille Spiess.

— Pli faille et chevauchements horizontaux dans le Mésozoïque du Portugal. Note de M. P. Choffat.

— Sur l'existence d'une grande nappe de recouvrement dans les Carpathes méridionales. Note de M. G. M. Murgoci.

— Observations sur le mode de formation des amas blendeux encaissés dans les terrains stratifiés. Note de M. A. Lodin.

— M. Julhes adresse un mémoire intitulé : *Résumé de l'Hydromécanique de la vie ; son rôle prépondérant dans les maladies et leur traitement.*

— M. Pozzi-Escot adresse une note intitulée : *De la stérilisation du liège.*

Séance du 7 août. — Observations de la planète Y. R. (Gœrtz) faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux. Note de M. E. Esclangon.

— Sur le jour sidéral. Note de M. A. Pansiot.

— Sur les fractions continues algébriques. Note de M. Auric.

— Sur la similitude dans le mouvement des fluides. Note de M. Jouguet.

— Sur l'état de la matière au voisinage du point critique. Note de M. C. Raveau.

— Sur la biréfringence magnétique. Nouveaux liquides actifs. Note de MM. A. Cotton et H. Mouton.

D'après cette note, la biréfringence magnétique observée dans les solutions colloïdales (fer Breelig) ne s'observerait que si la grosseur des particules en suspension est comprise entre certaines limites Ce phénomène doit, comme le pensait Schmauss, dépendre d'une orientation des particules soumises à l'action du champ.

— Sur les chloroborates de calcinm. Note de M. L. Ouvrard.

Quand on fond ensemble poids égaux d'anhydride borique et de chlorure de calcium, on obtient une masse homogène qui donne de fines aiguilles répondant à la formule :

$$5\,B^2O^3,\ 3\,CaO.\ CaCl^2.$$

Si l'on ajoute du chlorure de calcium de manière à avoir 1 partie d'acide borique pour 8 parties de chlorure, il se forme des cristaux grenus représentés par la formule $3B^2O^3.\ 3CaO.\ CaCl^2$. Toutefois si on diminue la proportion de fondant (pour les quantités 1 molécule d'anhydride borique et 0,5 mol. de chaux) de manière à descendre au-dessous de 2 molécules, la quantité de chlore diminue, il se trouve parmi les produits formés des lamelles agissant sur la lumière polarisée et répondant à la formule $B^2O^3.\ 2CaO$. Quand on augmente la quantité de chlorure de calcium au delà de 5 molécules, ou si l'on ajoute de la chaux de manière à dépasser 0,5 mol. pour 1 molécule d'anhydride, en restant toutefois au-dessous de 3 molécules, on obtient les cristaux $B^2O^3.\ 3CaO.\ CaCl^2$ décrits par M. Le Cha-

telier. Enfin, si on ajoute une quantité de chaux allant jusqu'à 3 molécules, sans que celle du chlorure de calcium dépasse 5 molécules, on n'obtient plus que le corps B^2O^3 3CaO.

— Etude sur la constitution du diparaditolyléthane dissymétrique, du dihydrure de 2 : 7 : 9 : 10 tétraméthylanthracène et du 2 : 7 diméthylanthracène. Note de M. James Lavaux.

Le carbure obtenu par l'action du toluène sur le CH^2Cl^2 en présence de $AlCl^3$, et fusible à 244°,5, est identique à celui déjà préparé par Anschütz et n'est autre que le 2 : 7 diméthylanthracène. Quant au ditolyléthane, il contient les deux CH^3 en para et l'hydrure est celui du 2,7,9 : 10 tétraméthylanthracène.

— Sur le spectre d'absorption des sels manganeux. Note de M. P. Lambert.

Le chlorure de manganèse présente un spectre d'absorption caractéristique contenant des groupes de bandes étroites comparables à ceux des terres rares.

— Thermochimie des hydrazones. Note de M. Ph. Landrieu.

La chaleur dégagée par l'action des acétones et aldéhydes sur la phénylhydrazine est sensiblement constante ; elle varie de 12 calories à 16 calories. Elle est légèrement supérieure à celle dégagée dans la réaction des acétones et des aldéhydes sur l'hydroxylamine avec formation d'oximes et que de précédentes mesures permettent d'évaluer à 10 calories — 13 calories. Ceci explique le déplacement de l'hydroxylamine par la phénylhydrazine et la formation d'hydrazone aux dépens de celle-ci et des oximes.

— Les propriétés mécaniques du fer en cristaux isolés. Note de MM. F. Osmond et Ch. Frémont.

Les propriétés mécaniques du fer en cristaux sont fonction de l'orientation cristallographique par rapport à la direction de l'effort.

La fragilité, très grande suivant les phases de clivage, est associée contrairement à une opinion très accréditée encore, à une plasticité très grande suivant les autres directions : elle n'apparaît pas dans les essais statiques.

— Classification et nomenclature des terres arables, d'après leur constitution minéralogique (agricole). Note de M. H. Lagatu.

— Sur le rougeot de la vigne. Note de M. L. Ravaz.

— *Sterigmatocystis nigra* et acide oxalique. Note de M. P. G. Charpentier.

On peut dire que la plupart du temps la présence d'acide oxalique dans les cultures de *Sterigmatocystis nigra* est le signe d'un état de souffrance.

— Sur la réparation des plaies des cartilages au point de vue expérimental et histologique. Note de MM. Cornil et Paul Coudray.

— Sur les rôles respectifs de l'accommodation et de la convergence dans la vision binoculaire. Note de M. Léon Pigeon.

— Sur la structure géologique du Sahara central. Note de M. Emile Haug.

— M. A. Guépin adresse une note sur « le Traitement rationnel de l'hypertrophie prostatique sénile ».

Séance du 14 août. — Etude de l'atmosphère solaire autour des taches. Note de M. H. Deslandres.

— Sur les gaz produits par l'actinium. Note de M. A. Debierne.

Les sels d'actinium en solution ou à l'état solide donnent naissance à de l'hélium comme les sels de radium.

— Sur les liqueurs denses à bases d'iodomercurates alcalins. Note de M. Duboin.

On obtient une liqueur présentant de réels avantages, parce qu'elle est plus lourde que celle de Thoulet et se dissout dans un grand nombre de liquides organiques, en dissolvant du biiodure de mercure dans de l'iodure de sodium, et ayant la composition suivante : sodium 4,59, mercure 25,02, iode 58,29, eau (diff.) 12,10.

— Culture pure des plantes vertes dans une atmosphère confinée, en présence de matières organiques. Note de M. Molliard.

— Physiologie du placenta. Note de MM. Charrin et Goupil.

— Produit toxique extrait de la substance cérébrale. Note de M. A. Marie.

— Sur l'anémie infectieuse du cheval. Note de MM. Carré et Vallée.

— Sur la préparation de la toxine cholérique. Note de MM. Brau et Denier.

Le milieu suivant chauffé à 60° pendant 3 heures semble le meilleur pour la culture du vibrion cholérique.

Bouillon Martin gélatiné	45 centimètres cubes
Sérum normal de cheval	45 »
Sang défibriné	10 »

ou bien

Sérum normal de cheval	90 centimètres cubes
Sang défibriné	10 »

— MM. Kilian et Paulin signalent des secousses sismiques produites à Grenoble le 14 août.

— M. Antonio Cabrera adresse une note : « Sur l'extraction de la racine carrée des facteurs premiers ».

— M. Albert Douilhet adresse une note : « Sur la transmission électrique du mouvement à vitesse variable ».

Séance du 21 août. — Sur les lois du frottement de glissement. Note de M. Paul Painlevé.

— M. G. Darboux fait hommage à l'Académie d'une traduction anglaise faite par M. le prof. H. D. Thompson, de son étude sur le développement des méthodes géométriques, lue le 24 septembre 1904 au Congrès des Sciences et des Arts à Saint-Louis.

— Causes de la présence de quantités anormales d'amidon dans les pommes meurtries. Note de M. G. Warcollier.

Chez les pommes blessées au moment de la récolte, les parties meurtries constituent de véritables zones où l'amidon séjourne indéfiniment, même quand les fruits deviennent mûrs ou pourrissent. Or, l'expérience démontre que le tanin empêche toute action de l'amylase sur l'amidon. Dans le cas présent, il est donc admissible que le tanin des cellules blessées agit sur l'amylase qu'il précipite et rend inactive.

— M. A.-J. Stodoltkiewicz adresse une note : « Sur une certaine équation différentielle ».

— M. D. Tommasi adresse une note : « Sur une nouvelle lampe électrique de sûreté ».

Séance du 28 août. — Spectres ultra-violets de la couche renversante pendant l'éclipse totale du 28 mai 1900. Note de M. Deslandres.

La couche renversante est la couche de vapeur qui repose directement sur la surface même du soleil et donne naissance à la plupart des raies noires solaires. Au bord solaire extérieur, elle est observable seulement pendant les éclipses totales, et dans les deux secondes qui suivent le deuxième contact et précèdent le troisième. Yung, a le premier, en 1871, reconnu cette couche par son spectre qui est très riche en raies brillantes et est aussi caractérisé par la brièveté de son apparition ; même cette brièveté, qui rend l'observation difficile, lui a fait donner le nom de *spectre éclair*. Les raies noires de chaque vapeur sont les raies de l'arc électrique ; mais les raies du spectre éclair sont les raies de l'étincelle et même celles que Lockyer a appelées *raies renforcées*.

En prolongeant le spectre éclair jusqu'à son extrême limite λ 3 000, on obtient des spectres s'étendant de λ 5 000 à λ 3 000. Ils donnent la partie ultra-violette extrême, non encore reconnue (de λ 3 400 à λ 3 000.)

Le spectre éclair nouveau considéré dans son ensemble apparaît tout semblable au spectre du titane dans l'étincelle électrique. On y retrouve toutes les raies du titane et du vanadium, de même aussi les raies fortes du chrome, de l'ytterbium et du scandium. Toutes les raies de l'hélium même faibles sont représentées aussi dans le spectre clair.

— Sur une équation différentielle du quatrième ordre. Note de M. Gaston Darboux.

— M. le maire d'Aurillac informe l'Académie que la municipalité et le conseil municipal ont décidé d'élever un monument à la mémoire d'Emile Duclaux sur une des places de la ville et demande à M. le Président de l'Académie de vouloir bien faire partie du comité d'honneur constitué à cet effet.

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° Mission Emile Laurent (1903-1904) ; *Enumération des plantes récoltées*, par M. Emile Laurent, avec la collaboration de M. Marcel Laurent, pendant sa dernière mission au Congo, par M. E. de Wildeman.

2° *Conflits de préséance et excitations inhibitoires chez les végétaux*, par L. Errera.

— Sur les nombres transcendants. Note de M. Ed Maillet.

— Recherches sur l'irradiation. Note de M. Adrien Guébhard.

— Sur une méthode propre à l'étude d'un phénomène lumineux, d'intensité variable avec le temps. Application à la détermination de la vitesse instantanée d'un miroir tournant et à l'étude de l'étincelle de Hertz. Note de M. A. Turpain.

— Les Eccrinides, nouveau groupe de Protophytes parasites. Note de MM. L. Léger et O. Duboscq.

— Contribution à l'étude cytologique des Cyanophycées. Note de M. A. Guillermond.

— *Sterigmatocystis nigra* et acide oxalique. Note de M. P. G. Charpentier.

Le *Sterygmatocystis nigra*, cultivé sur le liquide de Roulin, ne secrète jamais d'acide oxalique avant de sporuler, mais la sporulation n'agit qu'indirectement sur cette sécrétion ; c'est l'épuisement du milieu qui la provoque. La plante ne produit pas d'acide avant de faire ses conidies, parce qu'elle ne saurait épuiser le milieu sans assurer sa reproduction.

— M. G. Allmann adresse une note : « sur le clignement vibratoire des paupières et les affections rénales ».

Séance du 4 septembre. — Recherches sur les composés alcalins insolubles formés par les substances humiques d'origine organique et leur rôle en physiologie végétale et en agriculture, par M. Marcelin Berthelot.

On remarquera le fatras de ce titre à l'aide duquel l'auteur espère donner le change, comme il l'a fait toute sa vie, sur l'importance minime de ses petites notes.

Mais cela fait bien pour les gens du monde qui ne liront que le titre. Le titre c'est du reste la seule chose que M. Marcelin Berthelot peut revendiquer dans tout ce qu'il publie. Le collaborateur éternellement anonyme qui fait le travail n'étant pas capable de le rédiger aussi amphigouriquement. Comme par hasard, c'est pendant les vacances au moment où chacun se repose dans un endroit où on laisse un peu de l'argent que l'on gagne que M. Marcelin Berthelot, logé au frais des contribuables éprouve, sans rien débourser, le besoin de nous parler de chimie végétale et de ses carottes électriques. C'est que certains députés commencent à trouver que c'est une fumisterie qui a trop duré d'entretenir un prétendu Laboratoire de chimie végétale à Meudon. Est-ce que le Muséum et l'Institut agronomique qui sont à deux pas du Collège de France n'offraient pas tous les terrains que peut désirer un chimiste s'occupant de chimie végétale ? En réalité, depuis 1883, M. Marcelin Berthelot s'est fait payer par les contribuables une maison de campagne à Meudon qu'il a décorée du nom de Station de chimie végétale. L'annexe tout désigné du Laboratoire du Collège de France était le Muséum ou l'Institut agronomique, mais comme il fallait faire suer au pays une maison de campagne pour M. Marcelin Berthelot, le truc ci-dessus a été imaginé. Il a assez duré et il est temps de faire cesser ce scandale. — Renvoyé à la Ligue des contribuables.

Celle-ci en se reportant à l'exercice 1905 : Dépenses du ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, trouvera ce qu'il suit, p. 444 :

PERSONNEL (article 10)

§ 6. — *Indemnités.*

Laboratoire de chimie de Meudon.	3 000 francs

Page 446. — MATÉRIEL.

Laboratoire de chimie de Meudon.	11 000 francs

Remarquons qu'à la page 445 figure, § 1, une somme de 126 000 francs pour les dépenses communes de l'Université, en chauffage, éclairage, frais d'entretien, et sur lesquelles M. Marcelin Berthelot s'est attribué la part du lion.

Ainsi, depuis vingt ans, M. Marcelin Berthelot s'est fait donner une somme de près de 20 000 francs par an, soit 400 000 francs pour sa maison de campagne de Meudon, sans compter les frais d'installation, et cela malgré la multiplicité de ses traitements et indemnités. Voici ce qu'il toucha l'année de son premier ministère :

MINISTÈRE DE LA GUERRE

Président de la Commission des Explosifs. . . .	5 000 francs

MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Inspecteur général.	12 000 francs
Collège de France.	10 000 »
Institut	6 000 fr. (et le logement)
Ministre	60 000 francs

DIVERS

Banque de France.	6 000 fr. (comme chimiste)
Sénateur.	9 000 francs

Il est vrai que depuis deux ans, il ne peut plus cumuler les traitements du Sénat et du Collège de France, ce qu'il raconte avec des larmes dans la voix, à tous les interviewers ; mais il a oublié d'ajouter que pendant trente ans il a bénéficié de ce cumul.

Et c'est après avoir fait rendre au pays une somme que l'on évalue, au Ministère des Finances, à plus de *deux millions*, somme qu'il a thésaurisée ; c'est à ce moment qu'il vient encore mendier par l'intermédiaire d'un homme de paille, une nouvelle annuité, celle que la Patrie reconnaissante avait attribuée à Pasteur, qu'il cumulerait bien entendu avec les précédentes. S'il y avait beaucoup de Berthelot en France, la République pourrait mettre la clef sous la porte.

— Eclipse du soleil du 30 août 1905, observée à Paris. Note de M. LŒWY.

— Mesures actinométriques effectuées pendant l'éclipse du 30 août 1905. Note de M. VIOLLE.

— Sur l'existence dans certains groseilliers d'un composé fournissant de l'acide cyanhydrique. Note de M. GUIGNARD.

Le groseiller rouge et le groseiller à fleurs jaunes produisent de l'acide cyanhydrique qui semble provenir du dédoublement d'un glucoside ou d'un composé se comportant comme tel sous l'influence d'une enzyme. (Certes il faut reconnaître que la présence de l'acide cyanhydrique est plus commune dans les végétaux qu'on ne l'avait cru jusqu'à ce jour). Les recherches dans cette voie permettront de constater que cet acide existe dans un grand nombre de plantes. On sait depuis longtemps qu'il prend naissance dans certaines conditions dans les amandes amères, il se rencontre dans les noyaux d'abricots et de pêches, dans le mamhot. « Une composée, le *Chardinia xeranthméoïdes* (Desfontaines), qui croît dans les régions voisines de la mer Caspienne, a été signalée par M. Eschler, comme contenant de l'acide cyanhydrique. Les Français du Gabon avaient signalé, comme produisant cet acide, une plante de la famille des Oléinées, le *Ximenia Americana* ; le fait a été confirmé par Ernst de Caracas, ville près de laquelle la plante est abondante. D'après M. Prestoé, du jardin de botanique de la Trinité, une plante de la famille des Convolvulacées, l'*Ipomœa dissecta* (Willd), qui croît dans cette île, contiendrait un suc à odeur très prononcée d'acide cyanhydrique. Un champignon, l'*Agaricus Oreades* Bolt, fournirait de l'acide cyanhydrique suivant Lœsecke. Citons encore le *Pangium edule* de la famille des Bixacées, et le *Lasia*, de la famille des Aroïdées. On ignore comment cet acide peut se produire dans certains végétaux chez lesquels il a été signalé, car l'amygdaline qui lui donne naissance n'a été isolée que d'un très petit nombre de plantes appartenant au genre *Prunus* ou aux genres voisins. Ritthausen et Kreusler ont constaté l'absence d'amygdaline dans les graines d'un *Vicia* qui, cependant, fournit de l'acide cyanhydrique et de l'huile essentielle d'amandes amères. Pour nous, ce composé se produit par l'action des alcalis sur la formaldoxime ou sur le trioxymidométhylène qui prennent naissance par l'action de l'hydroxylamine sur l'aldéhyde formique, on sait que cet aldéhyde provient de la réduction de l'acide carbonique par la chlorophylle. Il résulte de tous ces faits que la xanthine trouvée dans les plantes peut prendre naissance par un processus analogue à celui indiqué par M. Armand Gautier (Action de l'eau et de l'acide acétique en tube scellé sur l'acide cyanhydrique) (1). » L'acide cyanhy-

(1) Contribution à l'étude des salicylates de bismuth de l'acide salicylique et de la diathèse urique, par le Dr F.-A. THABUIS (*Thèse inaugurale*, 1899).

drique a été constaté chez les Rosacées, les Euphorbacées, les Composées, les Oléinées, les Champignons, les Comolvulacées, les Bixacées, les Aroïdées, les Légumineuses, enfin les Granulariées et les Caprifoliacées, ce qui démontre sa diffusion dans le règne végétal et que son rôle doit être important dans la biologie des plantes.

— Sur l'acide glycuronique du sang. Note de MM. R. Lépine et Boulud.

Il résulte de cette note que l'acide glycuronique du sang ne peut, étant donnée sa forte proportion, provenir du glucose, mais du sucre virtuel, glucoside existant toujours en forte quantité dans le sang.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant :

« The Amana Meteorites of february XII, 1875, » par G. D. Hinrichs.

Il donne lecture des dépêches relatives à l'éclipse du soleil du 30 août 1095.

— Observations de l'éclipse du 30 août, à Alcalá de Chisbert (Espagne). Extrait d'une lettre de M. Marcel Moye.

— Sur l'éclipse du soleil du 30 août 1905. Note de M. R. Mailhat.

— Sur les enveloppes de sphères dont les deux nappes se correspondent avec conservation des angles. Note de M. A. Demoulin.

— De l'importance du rôle de l'irradiation en spectrophotographie. Note de M. Adrien Guébhard.

— Constitution des alliages cuivre aluminium. Note de M. Léon Guillet.

L'étude des alliages cuivre-aluminium a conduit à définir sept constituants :

1° α — Solution renfermant de 0 à 8 % d'Al ; ce constituant a été confondu jusqu'ici avec le constituant Cu^3Al. ;

2° β — Qui serait ou le composé Cu^3Al ou une solution solide ;

3° γ — Solution solide qui ne prend naissance que par trempe ;

4° δ — Solution solide, dont la teneur en aluminium varie de 14 à 30 % ;

5° ε — Qui doit être le composé Al^2Cu ;

6° η — Qui est le composé Al^2Cu ;

7° H — Qui est, soit de l'aluminium pur, soit une solution aluminium-cuivre à très faible teneur en cuivre ; il existe probablement une solution renfermant de 44 à 46 % d'aluminium.

— Sur l'origine du lactose. Des effets des injections de glucose chez les femelles en lactation. Note de M. Ch. Porcher.

— Sur l'âge de la grande nappe de Charriage des Carpathes méridionales. Note de M. G. M. Murgoci.

— Sur l'influence de l'éclipse solaire du 30 août 1905, sur le champ magnétique terrestre, à Paris. Note de M. Th. Moureaux.

La situation magnétique a été légèrement, mais fréquemment, troublée le 30 août comme la veille et le lendemain. Pendant l'éclipse, la déclinaison a subi plusieurs oscillations perturbatrices.

— Sur la polarisation du ciel pendant l'éclipse du soleil. Note de M. Piltschikoff.

M. A.-J. Stodolkiewicz adresse une note : « Sur la théorie des équations différentielles totales ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 10 mai 1905.

Le secrétaire annonce au comité la mort de M. Jules Kolb, membre correspondant de la Société industrielle de Mulhouse, décédé le 18 avril 1905, à Lille. (Nous avons publié sa nécrologie dans le numéro du *Moniteur scientifique* de juin 1905).

Tableau des matières colorantes artificielles, deuxième supplément. — Le comité remercie M. Lehne de l'hommage qu'il a fait à la Société industrielle du deuxième supplément de cette publication, si utile aux industries de la teinture et de l'impression.

Décoloration et solubilisation des gommes. — Plis cachetés nos 751 et 763, de MM. Stœcklin et Guérin, des 23 octobre 1893 et 12 février 1894. — Le rapporteur, M. Ferd. Scheurer, conclut à la publication du pli de M. Stœcklin, et au dépôt aux archives du pli de M. Guérin.

Le comité vote l'impression du pli de M. Stœcklin, suivi du rapport de M. Ferd. Scheurer.

Séance du 7 juin 1905.

Rapport sur le pli cacheté N° 1467 de MM. Pluzanski et Flejszer. Enlevage gris au soufre sur noir d'aniline Prud'homme. — M. Th. Stricker présente au comité, sur cette question, le rapport suivant :

Le pli cacheté de MM. Pluzansky et Flejszer, que vous avez renvoyé à mon examen, concerne l'impression de colorants au soufre au moyen d'hydrosulfite-formaldéhyde, dans le but d'obtenir des gris solides au savon et à la lumière.

Ce pli est à diviser en quatre parties. Dans la première, les auteurs traitent la question au point de vue de l'impression sur tissu blanc ; dans la seconde partie, ils emploient ces colorants, en changeant la recette, comme réserves sous noir Prud'homme ; dans la troisième partie, ils appliquent le procédé au genre enlevage sur teintures oxyazoïques ou combinaisons de bases diazotées avec des amines (par exemple chrysoïdine) ; dans la quatrième, ils parlent de projets de fabrication.

1° Les auteurs impriment sur tissu blanc la couleur suivante :

I	Colorant au soufre (immédiate, katigène, etc.)	80	grammes
	$NaHSO^3$ à 37° Bé	80	»
	Epaississant (adragante, British gum)	—	»
	Na^2CO^3	100	»
	K^2SO^3 à 40° Bé	60 à 120	»
	Hydrosulfite NF	50 à 100	»

La partie I est préparée quelques heures à l'avance, puis on y ajoute le carbonate de soude dissous dans l'eau ou dans l'épaississant, remue et une demi-heure après on ajoute le reste. Le colorant doit se dissoudre immédiatement, presque complètement. On vaporise six minutes, lave et savonne.

La fixation des colorants au soufre en impression au moyen d'hydrosulfite-formaldéhyde ne constitue pas une nouveauté, étant donné que le présent pli est du 5 mai 1904, tandis que les Farbwerke de Hœchst revendiquent cette application dans leur demande de brevet du 9 avril 1904.

2° MM. Pluzanski et Flejszer appliquent une modification de la même recette, mais qu'ils n'indiquent pas, comme réserve sous noir Prud'homme. De cette fabrication il se trouve parmi les échantillons un spécimen d'une bonne exécution. Cette application a un caractère de nouveauté et mérite d'être signalée.

3° Les auteurs appliquent le procédé comme enlevage sur les oxyazoïques et les combinaisons de bases diazotées avec les amines. Cette fabrication est nouvelle aussi, mais n'est pas représentée par des échantillons, et les auteurs n'indiquent pas la recette modifiée à employer.

4° Pour ce qui concerne les projets de fabrication nous ne pouvons en tenir compte, car le comité de chimie a à se prononcer sur des faits acquis et non sur des idées ou des projets.

Le rapporteur vous propose le dépôt du pli cacheté aux archives et la publication du présent rapport.

Le comité approuve les conclusions de M. Stricker et vote l'insertion de son rapport au procès-verbal, ainsi que le dépôt du pli aux archives.

Rapport sur le pli cacheté N° 759, du 6 décembre 1893, de MM. Gassmann et G. Weiss ; dérivés diazoïques de l'acide gallique et du tanin. — MM. R. Geigy et G. Forel soumettent au comité, sur ce sujet, le rapport suivant :

Vous nous avez chargés d'examiner un pli cacheté de MM. Gassmann et Weiss ayant trait à la formation de matières colorantes par la copulation de l'acide gallique, du tanin ou du pyrogallol, avec les corps diazoïques en solution alcoolique ou acétique.

Nous avons fait une série d'essais, en suivant les indications de ce travail, pour préparer les corps azoïques cités. Nous sommes partis de matières premières purifiées mais n'avons obtenu que des résultats négatifs.

Nos essais ont porté sur l'acide gallique et le pyrogallol, d'une part, et l'acide diazobenzènesulfonique et l'acide naphtionique diazoté, d'autre part. En mélangeant, dans les proportions et conditions indiquées, l'acide gallique ou le pyrogallol en solution alcoolique avec le diazo, il se produit un léger dégagement de gaz — plus fort dans le cas du pyrogallol — et la solution brunit peu à peu. Même après quinze jours de contact, le diazo n'a pas disparu et n'est pas entré en solution. Si on filtre alors et évapore l'alcool, on trouve que la solution renferme presque intégralement l'acide gallique ou le pyrogallol mis en œuvre, à côté d'une très petite quantité d'une matière colorante qui teint la laine chromée en brun plus ou moins rougeâtre. Cette matière colorante, dissoute dans l'eau et réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique, ne donne ni acide sulfanilique ni un corps diazotable quelconque, mais une solution incolore présentant tous les caractères d'un leuco.

Donc, en faisant réagir des acides aminosulfoniques sur l'acide gallique ou le pyrogallol en solution alcoolique, il n'y a pas de copulation, ni formation de matières colorantes azoïques dans les conditions indiquées dans le pli cacheté.

Il se forme, toutefois, au bout de quelque temps, une très petite quantité de matière colorante brune ressemblant à la galloflavone et dont la nuance varie suivant le composé diazoïque employé. Ce colorant est probablement produit par l'oxydation de l'acide gallique ou du pyrogallol, dont le pouvoir réducteur énergique agit sur le diazoïque.

Le comité, approuvant les conclusions des rapporteurs, décide l'impression du rapport au procès-verbal et le dépôt du pli cacheté aux archives de la Société.

A propos d'hydrosulfites. — Réponse à M. Jules Garçon par M. Henri Schmid :

1° Dans mon rapport du 28 janvier 1904, sur les plis cachetés de M. C. Kurz et de la Manufacture E. Zundel, à Moscou, on lit (pages 56 et 57 du Bulletin) le passage suivant : « Le mérite d'avoir fait entrer la belle découverte de Schützenberger dans une nouvelle phase d'application en transformant l'hydrosulfite de soude qui, jusque-là, ne pouvait être obtenu que sous forme de dissolutions relativement peu concentrées, en produits solides d'une grande efficacité intrinsèque, revient à la « Badische Anilin und Soda Fabrik ». Cette maison, dans le brevet allemand N° 112,483, s'est fait protéger la préparation de *sels hydrosulfureux solides*, simples et doubles, par voie de précipitation moyennant du sel de cuisine, méthode imaginée par M. Bernthsen. »

2° Voici le texte du brevet N° 112483, du 24 mai 1899, de la Badische Anilin und Soda Fabrik :

« Quoique Schutzenberger ait essayé, il y a de longues années, de précipiter l'hydrosulfite de soude de ses solutions sous forme solide, par l'alcool, ce but n'a pas été atteint depuis, ni par ce moyen, ni par un autre.

« L'expérience montre que la séparation d'hydrosulfite solide peut être effectuée de la manière suivante :

« En saturant des solutions pas trop diluées de sels de l'acide hydrosulfureux, par exemple des solu-

tions d'hydrosulfite de soude ou d'hydrosulfite d'ammoniaque, etc., par le sel marin, on obtient une abondante cristallisation d'hydrosulfite.

« En effectuant la précipitation par le sel à une température plus élevée, par exemple 50 à 60°, on a l'avantage d'obtenir, par refroidissement, une séparation de gros cristaux. »

L'auteur donne trois exemples. Dans le premier, il décrit la préparation de l'hydrosulfite de soude et sa précipitation par le sel marin. L'hydrosulfite de soude précipité est passé au filtre-presse et séché, autant que possible, à l'abri de l'air.

Le deuxième exemple porte sur un hydrosulfite de soude d'une autre provenance.

Le troisième exemple porte sur l'hydrosulfite d'ammoniaque.

Dans ce brevet, il n'est question que de la préparation des *hydrosulfites solides, cristallisés et secs de sodium ou d'ammonium.* M. Jules Garçon, ayant voulu attribuer le mérite des hydrosulfites stables à Jacob Grossmann, dont les brevets anglais correspondant aux Nos 20865 et 21126 sont des 4 et 7 octobre 1898. Nous rappellerons la spécification du brevet anglais N° 20865, de M. J. Grossmann ».

La voici :

« *Une nouvelle cuve d'indigo perfectionnée.*

« L'emploi des hydrosulfites, dans la teinture en indigo, a été borné, jusqu'à présent, à des composés facilement solubles de l'acide hydrosulfureux, surtout à l'hydrosulfite de soude. J'ai trouvé qu'il existe un certain nombre de composés presque insolubles ou difficilement solubles de l'acide hydrosulfureux qui, dans l'état actuel de nos connaissances, peuvent être considérés comme sels normaux ou basiques, ainsi que l'hydrosulfite de calcium normal ou basique, l'hydrosulfite de zinc normal ou basique et d'autres composés similaires qui possèdent la propriété de réduire l'indigo et qui, étant difficilement solubles et comparativement stables, sont particulièrement utiles pour la teinture en bleu de cuve.

. . . .

« L'hydrosulfite de calcium peut être employé à l'état pur ou impur et peut être préparé en précipitant, par le chlorure de calcium, l'hydrosulfite de soude neutralisé ou alcalin, ou par un autre procédé. D'autres hydrosulfites, bien que n'ayant pas la nature des sels basiques ou normaux, peuvent être utilisés tels ou à l'état de composés doubles, s'ils sont suffisamment insolubles. »

Le texte du brevet anglais N° 21126, du 7 octobre 1898, est, en résumé, le suivant :

« *Acide hydrosulfureux et hydrosulfites.*

« Des hydrosulfites insolubles ou difficilemont solubles qui sont comparativement stables, sont préparés par réduction des sulfites ou bisulfites de calcium, baryum, zinc ou plomb, au moyen de zinc et d'acide sulfurique et par addition d'un hydrate, tel que la chaux. Le sulfate de chaux ou autre sulfate insoluble peut être séparé par filtration avant d'ajouter le lait de chaux. En variant le mode de préparation, on traite une solution d'un hydrosulfite neutre ou faiblement alcalin, comme l'hydrosulfite de soude ou une solution d'acide hydrosulfureux, par l'hydrate, l'oxyde ou le chlorure de calcium, baryum ou zinc, dans le but de précipiter l'hydrosulfite insoluble correspondant. L'acide hydrosulfureux libre peut être préparé par addition d'un acide convenable, tel que H^2SO^4, ou d'un sel acide, à l'hydrosulfite insoluble ou peu soluble. »

Dans ces deux brevets anglais il n'est pas question des hydrosulfites solides de sodium ou d'ammonium, les seuls dont je m'occupais dans la phrase incriminée de mon rapport.

M. J. Garçon parle des hydrosulfites stables ou relativement stables.

Il y a là un malentendu.

Jusqu'à preuve du contraire, j'admettrai que la « Badische Anilin und Soda Fabrik » est la première maison qui ait préparé et livré au commerce de l'hydrosulfite de sodium ou d'ammonium à l'état sec et dans un degré de pureté qui n'a pas été atteint auparavant ; c'est là le mérite que j'entendais lui reconnaître dans mon rapport, et non pas un autre.

Traité de la gravure sur rouleaux, de M. Berthoud. Un volume in-8°, 230 pages, 234 figures. — M. Joseph Dépierre donne au comité un aperçu général de cet ouvrage, qui permet de se rendre compte des matières qui y sont traitées.

Le comité remercie M. Dépierre des soins qu'il a donnés à cette publication, dont il s'est occupé depuis plus de deux ans et à laquelle il a consacré beaucoup de temps.

La « American chemical Society » informe le comité de chimie qu'elle organise un Congrès de chimie, à Buffalo, du 22 au 24 juin.

Séance du 12 juillet 1905.

Enlevages sur grenat d'α-naphtylamine.— Pli cacheté n° 1530, du 4 avril 1905, déposé par MM. L. Baumann et G. Thesmar. — Ce colorant offre à l'action de l'hydrosulfite-formaldéhyde une résistance extraordinaire. MM. Baumann et Thesmar ont tourné la difficulté en employant le bihydrosulfite-formaldéhyde pur (dont la préparation a fait l'objet d'une note de MM. Baumann, Thesmar et Frossard dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, novembre **1904**, p. 348), additionné d'hydrate de fer alcalin maintenu en solution par la glycérine.

Les auteurs indiquent comme couleurs enlevage, les matières colorantes suivantes : jaune de flavanthrène, gris mélanthrène et autres, la phénocyanine et autres dérivés de la gallocyanine, l'indigo, la cyanosine soluble à l'alcool en solution dans le phénol, qu'il suffit d'ajouter au blanc.

Des échantillons sont joints au texte du pli cacheté.

Le comité renvoie l'examen de ce pli à M. Cam. Favre.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 14 avril 1905.

Nouvelles matières colorantes bleu-vert du triphénylméthane. — Pli cacheté n° 424 de MM. A. Poirrier et Léon Lefèvre faisant suite aux plis n[os] 417 et 418. M. Justin-Mueller ayant examiné ces derniers, le Comité le charge aussi de l'examen du pli n° 424.

Noir d'aniline indégorgeable. — Pli cacheté n° 425 de M. A. Bonnet, traitant de l'obtention d'un noir d'aniline sur bistre de manganèse obtenu en faisant réagir du permanganate de potasse sur un fond de tanin. M. O. Piequet est chargé de l'examen de ce pli.

Draps escarlates au Moyen Age. — Brochure de M. J.-B. Weckerlin offerte à notre Société. Le Comité adresse ses remerciements à l'auteur et prie notre collègue. M. Balanche, de faire un compte rendu de cet ouvrage.

M. Justin-Mueller, au nom de M. F. Deshayes, directeur de teinture à Beauvais, lit une note sur « l'influence du changement des colorants à la lumière artificielle sur l'échantillonnage des couleurs. » Le comité décide la lecture de ce travail en séance générale et en vote l'impression dans la partie bibliographique du Bulletin.

Entretien de pneumatiques. — M. Emile Blondel lit une note sur une méthode d'entretien des enveloppes pneumatiques qu'il emploie depuis quelque temps. Elle consiste à empêcher le caoutchouc de durcir en badigeonnant à chaque sortie les enveloppes extérieurement au pinceau avec un mélange, magma léger de pétrole lampant et de plombagine de belle qualité. Pour la conservation interne, notre collègue emploie au lieu de talc sec, du talc légèrement pétrolé, mais pas assez pour cesser d'être pulvérulent.

Préparation de nouvelles matières colorantes se fixant au moyen de mordants métalliques. — Pli cacheté n° 411 de MM. A. Poirrier et Ehrmann. M. Justin-Mueller rend compte de l'examen de ce pli. Son contenu n'offrant pas un intérêt général et ayant déjà été, dans ses grandes lignes, mentionné dans le procès-verbal du 11 novembre dernier, le rapporteur, d'accord avec les auteurs du pli, en demande le dépôt aux archives. Accepté.

Séance du 12 mai 1905.

Sur la régénération de l'anode dans les piles au manganèse. — Lettre de M. Le Roy. — Suivant le désir exprimé dans cette lettre, notre collègue est autorisé à donner lecture à la prochaine assemblée générale de sa note « sur la régénération de l'anode dans les piles au manganèse » qu'il voulait présenter aujourd'hui au Comité.

Différenciation des matières amylacées. — M. le Président donne lecture d'une lettre de M. A. Dubosc dans laquelle est signalée une importante observation faite par notre collègue, M. Courtonne, sur la mise en pratique de la réaction de Bleicher pour la différenciation des divers amidons : la réaction acquiert une netteté parfaite lorsque les matières à essayer sont dans un état d'hydratation déterminé (15 à 20 %). M. Dubosc veut bien se charger de rédiger à ce sujet une note qui prendra place dans notre bulletin.

— 4 plis cachetés de la Société des matières colorantes de Saint-Denis portant les n[os] 427, 428, 429, 430, ayant pour objet la fabrication de nouvelles indulines et d'un vert lumière, sont confiés à l'examen de M. Piequet.

M. Piequet, chargé de l'examen du pli cacheté n° 425 de M. A. Bonnet sur l'obtention d'un noir d'aniline indégorgeable sur bistre de manganèse, a constaté que les résultats sont différents lorsque l'on fait varier la nature du réducteur (tanin) ; le sumac, par exemple, donne un résultat moins bon que le tanin, à égalité de substance tannique. Sur la demande du Comité, M. Piequet fera un résumé de cette question en une note qui sera ajoutée au pli cacheté.

Une brochure sur la stéréochimie, de M. Gascard fils, a été offerte par l'auteur au Comité.

Dénaturation de l'acide acétique. — Cette question est à nouveau d'actualité, l'Administration des contributions indirectes mettant les industriels en demeure d'adopter une méthode de dénaturation ; la plupart de celles qui ont été proposées par l'Administration sont d'ailleurs impraticables. L'acide formique que propose M. Blondel, d'accord avec beaucoup de nos collègues, paraît être le dénaturant le moins nuisible dans les diverses industries textiles. Une commission composée de MM. Blondel, Michel, Piequet et Kœchlin, se réunira prochainement, dans le but de rechercher la meilleure solution.

Séance du 9 juin 1905.

Instructions sur l'hydrotimétrie, par M. Courtonne. — Cette brochure, don de notre collègue, est confiée à l'examen de M. Dubosc.

Différenciation des matières amylacées. — M. Dubosc remet une note complémentaire de M. Courtonne sur la réaction de Bleicher, dans laquelle notre collègue détermine comme suit la manière

d'opérer : saturer les matières à essayer d'humidité en les faisant séjourner 24 heures sous une cloche à côté d'un récipient contenant de l'eau. Remplacer ensuite le récipient par l'iode ou bien dessécher complètement les matières amylacées à 105-110° ; les placer sous une cloche en présence de l'iode pendant 24 heures ; on n'observe qu'une légère coloration jaunâtre ; exposer ensuite les échantillons à l'air humide ; les colorations apparaissent très rapidement. Le Comité adresse ses remerciements à M. Courtonne pour cette intéressante communication.

Dissolution de la cellulose dans les sulfocyanures. — Pli cacheté de M. Dubosc déposé en 1895. — Notre collègue avait demandé le retrait de ce pli ; cependant le sujet lui paraissant encore d'actualité, il en donne lecture au Comité : les dissolutions de cellulose dans les sulfocyanures forment une sorte de collodion susceptible d'être filé et transformé en une soie artificielle.

Note sur les caoutchoucs de Madagascar. — M. Dubosc soumet divers échantillons de caoutchouc originaire de Madagascar ; certaines variétés contiennent jusqu'à 80 % de gomme pure. Le Comité remercie vivement M. Dubosc et demande la publication de cette note au bulletin.

Dénaturation de l'acide acétique. — La commission chargée de trancher cette question s'est prononcée pour la dénaturation à l'acide formique. M. Blondel est d'avis de faire passer à tous les industriels de la région une note au nom de la Société, leur énumérant les avantages de la dénaturation à l'acide formique et les invitant à faire une démarche collective dans ce sens auprès de l'administration. Cette proposition est adoptée.

Cette question a amené plusieurs de nos collègues à parler des différents acides organiques employés dans l'industrie et particulièrement de l'acide lactique. M. E. Kopp dit que cet acide a reçu de notables applications industrielles avec le lactate de chromate de chrome, le lactate d'antimoine ; ce dernier sel a en Allemagne en grande partie remplacé le tartre émétique ; le produit industriel qui est un lactate de calcium et d'antimoine ne contient que 15 % d'oxyde d'antimoine ; mais il abandonne son oxyde beaucoup plus facilement que le tartrate, ce qui permet d'en employer une moindre quantité.

Séance du 21 *juillet* 1905.

Pli cacheté n° 434, de M. G. de Becki. — Sur la fabrication électrolytique du nitrite de soude en date du 31 mai 1895. L'auteur décrit l'action du courant électrique sur les solutions de nitrate de soude et la réduction de ce sel en nitrite par l'hydrogène naissant, puis la séparation du nitrite par cristallisation. Le Comité vote l'insertion de ce pli au bulletin.

M. Blondel donne ensuite lecture de son rapport au nom de la Commission pour la dénaturation de l'acide pyroligneux. Ce rapport dont l'impression immédiate a été votée en dernière Assemblée générale sera adressé, avec l'appui de la Chambre de Commerce de Rouen, au Directeur des contributions indirectes et à M. le Ministre des Finances. Sur la demande de M. Blondel, ce rapport sera également adressé aux sociétés savantes et industrielles de France. Le Comité remercie à nouveau M. Blondel.

Séance du 11 *août* 1905.

Pli cacheté n° 439. — M. le Président donne lecture du pli n° 439 de M. G. de Becki en date du 28 juillet 1895, et ouvert en dernière séance générale. Il y est traité de la fabrication du sodium par électrolyse du chlorure fondu ou de l'hydrate NaOH. Ce pli est confié à l'examen de MM. Le Roy et A. Dubosc.

Les hydrosulfites. — M. E. Blondel appelle l'attention du Comité sur les importants perfectionnements apportés à la préparation et à l'emploi des hydrosulfites depuis l'apparition des hydrosulfites formaldéhyde. Il cite à ce propos l'intéressante réponse de M. H. Schmid à M. J. Garçon (procès-verbal du Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse de juin 1905). M. Schmid précise nettement les récents perfectionnements dus à la Badische Anilin und Soda Fabrik, par la fabrication des hydrosulfites de sodium et d'ammonium à haute concentration et même solides et dans un état de pureté jusqu'alors inconnu. Cette communication donne lieu à un intéressant échange de vues entre les membres du Comité, principalement sur les modes de préparation de ces corps, dont la découverte revient à Schutzenberger, et dont les applications se font tous les jours plus nombreuses : cuve d'indigo, rongeage des colorants azoïques, impression des colorants au soufre, etc.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe — IIe PARTIE

Livraison 767 — **NOVEMBRE** — **Année 1905**

LA COLLE ET LES MATIÈRES ADHÉSIVES (1)

Par **M. Fritz Krüger.**

Théorie du collage.

Le but du collage est de réunir deux corps solides de même nature ou de nature différente, sans recourir à l'emploi de moyens mécaniques comme les vis, les rivets, etc , et de rendre leur adhésion suffisante pour que l'on ne puisse les séparer sans effort ou traitement chimique : on forme ainsi une sorte de tout.

Pour réunir différents corps en un seul bloc, Karmarsch-Fischer (2) indique trois moyens :
Assemblage côte à côte ;
Introduction d'un frottement entre les deux ;
Pénétration de l'un dans l'autre.

Le collage est compris dans la première désignation ; nous pouvons, à son sujet, développer les vues suivantes.

D'après les conceptions les plus admises, l'adhérence des corps solides et liquides repose sur l'attraction réciproque de leurs particules ; par suite deux corps peuvent contracter l'un avec l'autre un assemblage solide dès que leurs surfaces sont — au moins en partie — complètement appropriées. A l'objection, que la main ne contracte pas d'adhérence avec les objets avec lesquels elle est en contact, on peut opposer que, dans ce cas, les conditions nécessaires ne sont pas remplies. Comme on le sait, tous les corps, et principalement les métaux, condensent à leur surface des gaz, de telle sorte que chaque corps resté en contact avec l'air est entouré d'une couche de gaz condensé qui, dans le voisinage immédiat de la surface, est presque aussi condensé que le corps solide lui-même, et un peu plus loin à peine plus dense que l'air environnant. Il découle de ceci que, les couches gazeuses recouvrant ces deux corps étant éloignées, ces deux corps pourront venir en contact plus intime, mais la pression seule ne permet pas d'arriver à ce résultat parce qu'aux points de contact la couche gazeuse a presque la densité du corps solide. Afin de rendre possible un contact intime, il est nécessaire d'éliminer la couche gazeuse et les matières qui peuvent s'être déposées ; il faut aussi que les substances à réunir se recouvrent exactement. Autrement dit : *l'une doit être comme l'image de l'autre donnée par un miroir*.

Le travail mécanique n'est utilisable dans ce but que si l'un des corps est façonnable ou peut être rendu façonnable, de telle sorte que les deux surfaces des corps à assembler peuvent alors s'embrasser étroitement.

Ceci nous conduit à émettre trois propositions :

a) Les deux surfaces en présence sont tendres ou peuvent être attendries ;

b) Un seul des corps est tendre ou peut prendre la mollesse nécessaire ; on peut aussi fixer sur cette substance deux ou plusieurs matières dénuées, elles, de cette qualité.

c) Les surfaces des deux corps qu'il s'agit de réunir sont trop peu façonnables pour permettre une pénétration intime ; on fait usage alors d'un troisième corps destiné à combler les vides laissés entre les deux substances.

Les colles appartiennent à cette troisième catégorie. Un pinceau, une éponge imprégnés de matière adhésive sont passés sur les surfaces, puis l'on exerce une pression afin d'éliminer la couche gazeuse qui les recouvre ; l'affinité de la solution liquide pour le corps solide provoque le départ des gaz qui se rassemblent en bulles comme on peut le voir aisément. La réunion ainsi faite est relativement très solide.

Afin d'éviter un trop grand retrait pendant la dessiccation, la solution de matière adhésive doit être additionnée de matières hygroscopiques comme les chlorures de calcium, de magnésium, etc.

---

(1) *Verhandlungen des Gewerbfleisses*, **1905**, 131, mars.
(2) *Mechanische Technologie*, 6e édit., I, 441.

Cette image, que nous avons indiquée comme vue dans un miroir, se forme alors dans la couche de colle ; on réalise ici les conditions pour une bonne adhérence.

D'autres préconisent cette conception que, par suite de l'éloignement de tout l'air au moyen de la colle, on produit une sorte de vide entre les surfaces à coller, et qu'alors la pression atmosphérique maintient les corps l'un contre l'autre. Cette manière de voir n'est à rejeter ni au point de vue absolu, ni au point de vue particulier ; elle est en concordance avec ce fait que des substances dont les surfaces sont mal nettoyées n'ont qu'une faible adhérence. Cependant cette explication n'est pas suffisante. D'abord chaque matière agglutinante devrait, tant qu'elle est humide, coller bien mieux et bien plus énergiquement qu'après dessiccation, car le vide est alors plus sûrement et plus complètement obtenu. Chacun sait, il suffit d'avoir eu à opérer un collage, — et quel est celui qui ne l'a pas fait — que les colles adhèrent solidement pendant la dessiccation et que beaucoup gagnent en adhérence avec le temps. En outre, le pouvoir adhésif ne pourrait jamais être supérieur à la pression atmosphérique, soit 1 kilogramme environ par centimètre carré. Des expériences ont montré que la colle pouvait atteindre par millimètre carré (1) :

	Cœur contre cœur kilogrammes	Veine contre veine kilogrammes
Hêtre	1,50	0,78
Charme	1,01	0,79
Chêne	1,22	0,55
Sapin	1,05	0,24
Erable	1,00	0,63

Chemin faisant, on voit donc que le pouvoir adhésif est suffisamment élevé pour ne pas être expliqué suffisamment par la seule action du vide.

Dans le collage sur des surfaces polies, non poreuses, telles que le métal, le verre, etc., la pression atmosphérique peut jouer un rôle qui n'est pas insignifiant, mais les propriétés de la matière formant la colle sont bien plus importantes ; cette dernière, quoiqu'elle soit en solution épaisse, vient boucher les ouvertures les plus fines, les pores et les trous, de sorte qu'elle forme un tout avec les matières en présence. C'est un fait bien connu, du reste, que la colle, posée sur du verre ou de la porcelaine, s'introduit dans des fissures que l'on ne peut reconnaître à l'œil nu et qu'alors il n'est plus possible de l'arracher sans entraîner, en même temps, la surface du verre ou de la porcelaine.

On tire parti de ce procédé pour produire le givré sur le verre. Ce dernier est enduit d'une bonne couche de colle et recouvert de toile solide que l'on enlève après dessiccation. L'adhérence du verre et de la colle est telle que le verre semble avoir subi une attaque. C'est de cette manière que l'on produit les dessins sur les verres de montre.

Les matières hygroscopiques ou fibreuses sont traversées par les agglutinants totalement ou simplement superficiellement, de telle sorte qu'il n'est plus possible d'en opérer mécaniquement l'élimination. Par contre, laisse-t-on adhérer la colle seulement sur les surfaces, à peu d'exceptions près, elle n'aura pas d'action et l'adhérence ne sera que passagère. Quand la dessiccation se sera produite jusqu'à un certain point, l'adhérence n'augmentera plus, elle diminuera ensuite et cessera même, la dessiccation se poursuivant ; il ne sera plus nécessaire alors que d'un choc minime pour séparer les deux parties l'une de l'autre. Ceci peut s'observer principalement sur les objets de bois ou les reliures, avec les mauvaises colles, ou encore sur des étiquettes et des timbres poste pour lesquels on a employé un succédané de la gomme de qualité médiocre.

Le succès d'un collage dépend non seulement de la qualité de la matière employée mais aussi de l'habileté et du soin de celui qui opère le travail. Un excès ou un défaut de colle sont également nuisibles, aussi bien au point de vue du prix de revient que de la solidité. Les surfaces collées avec de la poussière, des saletés, des corps graisseux ne peuvent adhérer même quand on fait usage du meilleur matériel pour l'assemblage. Enfin, il y a encore à tenir compte de la nécessité de placer les objets et de les réunir de telle sorte que la force adhésive puisse donner sa pleine action.

Une matière qui donne une bonne colle doit posséder les propriétés suivantes :

1° Elle doit se dissoudre très facilement et posséder une fluidité très visqueuse et filante ;

2° Il faut qu'une fois étendue, le solvant puisse s'éliminer rapidement et sans difficulté ;

3° Un certain degré hygroscopique est nécessaire, c'est-à-dire que la dessiccation ne doit pas se pousser assez loin pour qu'il y ait réduction en poudre du corps adhésif, mais ce dernier doit demeurer, une fois sec pratiquement, en couche mince formant une masse consistante ;

4° La substance aura aussi une certaine affinité pour les corps à réunir, c'est-à-dire qu'elle les pénétrera et restera insoluble en leur milieu.

Comme les substances adhésives sont très différentes les unes des autres, elles peuvent être mises à contribution dans les buts les plus divers, il n'y a, jusqu'ici, aucune méthode unitaire pour les étudier. Un essai chimique, comme nous l'avons constaté, en général, n'indique que s'il y a eu mélange ou falsification ; pour le commerce, il n'a donc pas de valeur : une bonne imitation peut fournir une meilleure matière qu'une mauvaise fabrication.

Les substances adhésives sont, en général, des matières d'origine organique, animale ou végétale et chacune d'entre elles se rencontre dans le commerce en diverses variétés physiques bien différentes mais provenant d'un même type chimique, de telle sorte que de l'analyse chimique des produits falsifiés on ne peut rien tirer. Par conséquent, l'essai s'effectuera plutôt dans le sens de l'emploi le plus vraisemblable ou de l'usage présumé ; et plus l'essai sera effectué en adoptant ces vues, plus les résultats trouvés seront exacts. On comprend alors que, dans de pareilles conditions, il est impossible d'éviter une grande diversité d'opinions sur la valeur des méthodes d'essais destinés à différencier ces matières.

(1) Karmasch-Fischer. — *Loco cit.*, II, 698.

S'agit-il, par exemple, d'une substance destinée à coller bois sur bois, le mieux sera de faire des collages de morceaux de bois convenables et de soumettre les fragments aux traitements et aux manœuvres auxquels les expose leur traitement journalier. C'est sur ce principe qu'est basée une des plus anciennes méthodes, connue sous le nom de *Leistenmethode*. On prépare en agitant et chauffant une solution de colle, puis colle avec cette solution deux petits morceaux sur leurs côtés bien rabotés et laissant une rainure ; on les abandonne ensuite au serrage pour sécher, jusqu'à ce que la colle du joint ait fait prise, ce qui dure plusieurs jours. On place alors un des morceaux de bois, du côté libre de colle, dans un étau et l'on frappe sur l'autre avec un marteau jusqu'à ce que le bois ou le joint cède ; dans le premier cas, la colle est bonne, dans le second, elle est mauvaise.

Pour ceux qui font usage de colle, cet essai peut suffire quoiqu'il soit peu rigoureux ; il laisse de côté, en effet, la manière d'obtenir la colle, l'étendue de la surface collée, la puissance et le nombre des coups appliqués, la solidité propre du bois, le temps de dessiccation et le tempsde prise de la solution de colle : on voit qu'il y a là des forces non mesurables et mesurables, aussi ce genre d'expérimentation n'est-il pas approprié à décider d'une manière précise de la bonté ou des qualités d'une matière destinée à servir de base à une colle.

La méthode de Post est préférable. On dissout 250 grammes de colle à chaud dans 500 centimètres cubes d'eau et l'on évapore au bain-marie jusqu'à ce que le poids total soit réduit aux 5/9 du poids primitif, soit à 416 grammes 2/3. On coupe alors deux morceaux de bois (un dur et un tendre) de 420 millimètres de long et de 40 millimètres carrés de section dans leur demi-longueur, puis enduit de colle ces fragments de 210 millimètres sur une surface et les sèche pendant 72 heures à 17-20°. Les morceaux de bois collés ensemble sont, une fois secs, percés d'un trou à 180 millimètres du joint collé, de telle sorte qu'une fois maintenu sur une table le joint soit libre et éloigné d'environ 10 millimètres du bord de la table. Dans le trou percé, on suspend un plateau de balance que l'on charge d'abord de 25 kilogrammes, puis de 5 kilogrammes en plus de 5 en 5 minutes jusqu'à rupture du joint. Plus la charge est élevée, plus naturellement la colle est bonne. Si l'on fait choix d'une bonne colle comme étalon normal, on arrive à des nombres comparatifs qui donnent la résistance de la matière étudiée.

Afin d'être sûr d'obtenir des nombres exacts, chaque essai doit être répété plusieurs fois, car des bois analogues n'ont pas toujours la même structure et la même manière de se comporter vis-à-vis de la colle.

I. — La Colle.

De toutes les matières adhésives, la colle est de plus en plus employée ; les Grecs la connaissaient et Hérodote et Aristote en parlent en l'appelant ἡ κόλλα, d'où la désignation de *colle* en français.

La colle, ou plus exactement la colle animale pour la distinguer des colles végétales, ne se trouve pas formée dans le corps des animaux, mais on peut l'extraire aisément. Les matières qui peuvent la fournir sont : les tendons, les nerfs, la peau de bœuf, les veines, les vaisseaux lymphatiques, les peaux céreuses et fibreuses, les cartilages, la vessie et les écailles des poissons, etc. Nous distinguerons de suite :

1° La colle de cartilage (*chondrine*) ;
2° La colle d'os (*glutine*).

La chondrine s'obtient en faisant chauffer, avec de l'eau, des cartilages, des os (avant le départ de leurs sels de chaux) de la cornée de l'œil et beaucoup de tissus malades. Elle est soluble dans l'eau chaude et donne, par refroidissement, une masse gommeuse. Redissoute dans l'eau chaude, puis reprécipitée par l'alcool et séchée, elle forme une masse blanc jaunâtre, transparente et élastique, elle coule dans l'eau froide sans s'y dissoudre, mais la masse liquide formée se dissout facilement sous l'influence de la chaleur. Quand on la chauffe avec soin, la chondrine fond sans décomposition ; à température plus élevée, elle se carbonise en dégageant une odeur de plume brûlée et une vapeur renfermant des sulfure, cyanure, carbonate ammoniacaux, de la méthylamine, des bases pyridiques. La solution aqueuse de chondrine est précipitée par une faible addition d'acides ; le précipité est soluble dans un excès du précipitant. On observe la même précipitation avec l'alun, les acétates de plomb.

En la chauffant avec des acides chlorhydrique ou sulfurique, il se forme de la leucine et un sucre fermentescible, lévogyre.

La chondrine est formée de :

Carbone	50,0
Hydrogène	6,6
Azote	14,4
Oxygène	29,0

Comme son pouvoir adhésif est médiocre, la chondrine n'a, pour ainsi dire, pas trouvé d'emploi. C'est le contraire pour la *glutine* (colle d'os).

La composition centésimale de la glutine est :

Carbone	49,3
Hydrogène	6,6
Azote	18,3
Oxygène	25,8

A ces éléments, il faut ajouter des traces de soufre.

Dans ses propriétés, la glutine a des points de ressemblance avec la chondrine et l'on peut la préparer pure par reprécipitation par l'alcool et redissolution dans l'eau chaude ; elle est transparente, dure, incolore, sans goût ni odeur, neutre, insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans la glycérine et fortement lévogyre. Dans l'eau froide, elle se liquéfie et en absorbant plusieurs fois son poids d'eau froide,

la masse se transforme, sous l'action de la chaleur, en une liqueur épaisse qui peut se mêler à l'eau en toute proportion et qui, par refroidissement, se prend en une gomme visqueuse (de l'eau ne renfermant que 1 % de colle est encore visqueuse par refroidissement). En la chauffant longtemps, la faculté de former une gomme disparaît; l'addition d'acide acétique produit un semblable effet. Les acides minéraux et les alcalis ne diminuent pas particulièrement la gélatinisation. L'acétate de plomb ne précipite pas la glutine de ses solutions, par contre, cette précipitation est provoquée par le chlorure de mercure et surtout par l'acide tannique.

La glutine, chauffée avec des acides (chlorhydrique ou sulfurique) ou des alcalis, est décomposée avec production d'ammoniaque, de leucine, de glycocolle et d'autres produits. A la distillation sèche, elle se comporte comme la chondrine.

Vient-on à faire agir sur la glutine, en maintenant l'action de la chaleur, des acides étendus (chlorhydrique, azotique, acétique, oxalique, citrique, tartrique), elle ne se gélatinise plus par refroidissement, même si les acides en présence sont neutralisés ou précipités. Le pouvoir adhésif est alors affaibli de ce fait, mais il persiste encore relativement suffisamment, si l'action des acides n'a pas été poussée trop loin.

L'ozone décompose la gomme de la colle et c'est à son influence que l'on attribue les corruptions des colles en cours de fabrication en temps d'orage.

Vient-on à ajouter à une solution relativement concentrée de colle soit du carbonate de sodium, soit du carbonate de potassium, la colle est précipitée alors sans altération; ceci se produit aussi avec les tartrates et sulfates neutres. On retrouve des phénomènes de ce genre chez les couleurs d'aniline. Les chlorures et chromates sont sans action, par contre. La colle, additionnée d'acides étendus, se gélatinise au contact du chlorure de sodium.

La silice soluble se comporte vis-à-vis de la colle comme le tanin; celui-ci précipite encore une solution aqueuse à 0,005 %. Quand on introduit dans une dissolution de colle un peu de bichromate de potassium, la liqueur reste liquide dans l'obscurité, mais à la lumière, la colle devient insoluble.

La glutine est le constituant principal de trois sortes de colles des plus importantes :

1° La colle de peau;
2° La colle d'os;
3° La colle de poisson.

Colle de peau.

La colle de peau, comme son nom l'indique, provient des débris de peaux, principalement des déchets de tannerie. Les tanneurs coupent avant le traitement les parties qui sont impropres à donner du cuir; ainsi chez le veau et le mouton, on enlève la tête, les dessous des cuisses, les pattes, les plis du ventre, chez le bœuf les oreilles, la queue, le pied, etc. On recherche beaucoup les déchets du tannage en blanc et de la fabrication du pergament, particulièrement les têtes de veaux. Les peaux de porc, de lièvre, de lapin donnent une colle claire mais peu solide. La colle de peau des animaux adultes est plus résistante et meilleure que celle des animaux encore jeunes.

Les débris de peau et de cuir sont ordinairement soumis à un traitement conservateur par le tanneur, qui a saponifié les graisses par l'action de la chaux, ce qui détruit la chair restante et relâche les tissus en les faisant gonfler. Le chaulage s'opère dans des fosses renfermant un lait de chaux à 2 % d'hydrate. Les peaux s'attendrissent pendant les deux à trois semaines qu'elles séjournent dans ce bain; ce dernier doit être renouvelé plusieurs fois.

Une fois le traitement achevé, le cuir est lavé à l'eau courante et séché à l'air afin de transformer en carbonate la chaux caustique encore présente. Ceci est nécessaire car la chaux caustique agit sur le cuir à la chaleur alors que le carbonate est sans action par suite de son insolubilité; la solidité et la qualité du produit terminé se ressentiraient de la présence de la chaux.

On utilise aussi au lieu de la chaux, et avec avantage, une solution de soude étendue; ceci permet, par suite de la solubilité et de l'activité du réactif, de réduire la durée du traitement et du lavage tout en facilitant l'élimination du réactif.

Après pareil traitement, la colle brute est traitée dans des vases de bois par l'acide sulfureux. Ce procédé a été préconisé en 1864 par W. Gerland pour la colle d'os et ensuite utilisé par le Dr Terne à Cambridge pour la colle de peau.

Le gaz sulfureux décolore et distend les tissus renfermant la matière collante et l'on obtient par ébullition un bouillon de colle, clair et presque aussi transparent que l'eau. Cet ébouillantage s'opère la plupart du temps dans des vases fermés, alimentés par de la vapeur. Les premières eaux donnent la meilleure colle et les dernières des colles étendues dont l'évaporation serait trop coûteuse, aussi les utilise-t-on pour un nouveau traitement.

On fait aller ces liqueurs alors dans des bacs de bois où on les laisse déposer et après repos on coule le liquide clair que l'on traite ultérieurement; on peut aussi filtrer pour séparer les impuretés les plus grossières et entraîner les plus fines, qui traversent le filtre et rendent la colle trouble, par addition de blanc d'œuf ou filtration sur du noir animal : ceci est indispensable quand on traite des gélatines claires.

Les eaux étendues sont enfin évaporées dans un concentreur, où règne le vide, chauffé par la vapeur jusqu'à ce que par refroidissement il se forme une forte gelée. Une fois ce point atteint on laisse refroidir dans un récipient rafraîchi au besoin par de la glace, pour avoir un refroidissement rapide. Ceci permet d'économiser du temps et de diminuer la tendance à la corruption des solutions de colle chaude. La gelée de colle est alors débitée en plaques au moyen d'un appareil spécial et séchée dans une pièce dans laquelle on a tendu des filets. On doit faire attention au début de la dessiccation à ce que la température ne monte pas trop haut dans le séchoir pour éviter la fusion des plaques de colle et leur chute des filets ou la dessiccation trop rapide sur les bords. Dans ce cas, la masse se contracte

plus dans les bords que dans la masse centrale, ce qui provoque une déformation ou une déchirure des plaques, désavantages marqués pour la vente et l'empaquetage. La colle déformée et les débris se vendent moins cher — à quantité égale — que les plaques nettes et bien plates.

La difficulté de la dessiccation de la colle a amené à chercher à supprimer cette opération. Comme on l'a dit plus haut, les solutions de colle se laissent précipiter par les sulfates solubles, ce qui n'altère en rien leur pouvoir adhésif M Stalling, fabricant à Dresde, précipite actuellement ses solutions de colle par addition de sulfate d'ammonium. Le précipité formé renferme alors, en dehors de petites quantités du précipitant, 18 % d'eau environ ; on le refond avec une gelée renfermant 80 90 % d'eau. La masse résultante renferme en moyenne 2,5 % de sulfate d'ammonium et 53 % d'eau. Ce produit se vend sous le nom de *Kernleim*.

Colle d'os.

La colle de peau se distingue des autres sortes de colle par son adhésivité particulière ; la colle d'os ne vient qu'après.

Les matériaux que l'on emploie sont les os d'animaux. Ceux-ci sont dégraissés à l'état brut au moyen de benzine, sulfure de carbone, de tétrachlorure de carbone, puis — après évaporation du liquide — on les brise, les broie à la grosseur d'un pois et les soumet à l'action de l'acide sulfurique. Autrefois — et encore quelquefois maintenant — on traitait les os par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que ceux-ci soient devenus transparents ; le phosphate de calcium passait en solution et on l'extrayait par évaporation. Par lavage on débarrassait la colle brute de l'acide chlorhydrique, puis on la cuisait encore et on la travaillait, comme cela a été dit à propos de la colle de peau.

Maintenant on se sert de l'acide sulfureux soit en solution, comme l'a indiqué von Gerland, ou bien en appliquant le D. R. P. 79156 de W. Grillo et Dr M. Schrœder. D'après ce dernier procédé, les os séchés à l'air sont placés dans un récipient fermé et mis en contact de gaz sulfureux dont ils doivent absorber 10 % de leur poids. Si l'on avait des os trop secs, il serait bon de les humidifier auparavant. L'acide sulfureux agit comme l'indique la réaction suivante :

$$Ca^3(PO^4)^2 + SO^2 + H^2O = Ca^2H^2(PO^4)^2 + CaSO^3$$

Il se forme du phosphate bicalcique soluble dans le citrate pendant que la masse de la colle reste intacte. Les os deviennent légèrement poreux et se laissent imbiber par l'eau chaude ; on en retire un liquide trouble et acide que le traitement par un peu d'eau et de chaux neutralise, éclaircit et rend filtrable aisément.

Les *Rheinischen Gelatine-Werke* de Hamborn, propriétaires du brevet 79156, ont perfectionné ce procédé dans le D.R.P. 144398 ; les os secs sont soumis à l'action du gaz sulfureux à sec d'abord, puis arrosés d'eau et saturés de ce gaz à la pression de 1 1/2 — 2 atmosphères mais à la température ordinaire. En opérant ainsi, la formation de sulfite de calcium insoluble, qui incruste les os, est évitée et c'est la réaction suivante qui a lieu :

$$Ca^3(PO^4)^2 + 4\,H^2O + 4\,SO^2 = CaH^4(PO^4)^2 + 2\,Ca(HSO^3)^2$$

c'est à-dire que du phosphate mono-calcique et du bisulfite de calcium se trouvent en solution et que la colle reste en masse intacte. On la lave avec soin et la chauffe avec de l'eau ; d'autre part la solution est additionnée d'une quantité d'acide sulfurique correspondant à la teneur en bisulfite et en chauffant le gaz sulfureux est mis en liberté pour être employé à nouveau. Il se sépare du phosphate de calcium très divisé et très pur, complètement soluble dans le citrate, que l'on peut vendre comme superphosphate ou comme engrais. Le procédé doit être bon et assez économique puisque l'acide sulfureux reste en circulation.

La *gélatine* est une colle claire, limpide comme de l'eau, dont la préparation demande beaucoup de soin et de discernement Le meilleur produit provient des têtes de veau. La fabrication a fait de tels progrès techniques – principalement dans ces dernières années — qu'il est possible maintenant de retirer de la peau ou des os un produit irréprochable.

Colle de poisson.

La préparation de la colle de poisson ou icthyocolle est extrêmement simple. Comme matière première, on se sert de vessies natatoires de divers poissons principalement de la famille des esturgeons. La vessie natatoire est fendue suivant sa longueur et immergée dans l'eau chaude jusqu'à ce que l'on puisse arracher la peau des muscles extérieurs ; on la débarrasse du sang, de la graisse et des parties accessoires adhérentes, puis l'on sèche à l'air. La meilleure matière est de provenance russe, ensuite viennent les produits de l'Amérique du Nord, de la baie d'Hudson, des Indes orientales, du Brésil et de l'Allemagne du Nord.

L'emploi de l'icthyocolle comme matière adhésive n'est pas très important et ce que l'on vend sous le nom de *colle de poisson* à grand renfort de réclame est le plus souvent de la colle de peau ou d'os rendue soluble.

On distingue d'après leur aspect extérieur :

1° La colle de poisson en feuille ;

2° La colle de poisson compacte ;

3° La colle de poisson pour relieurs.

On fait la colle avec cette substance en prenant la matière en petits morceaux, la laissant 24 heures au contact de l'eau froide, puis reversant l'excédent et dissolvant la masse dans l'eau chaude, dans laquelle elle doit se dissoudre complètement ; si l'on veut la rendre plus durable et plus fluide on l'additionne de 10 % d'alcool. S'agit-il d'assembler des métaux avec de la colle de poisson, on mêle à la solu-

tion 1 % d'acide azotique. On recouvre de ce mélange les surfaces à coller et on les presse fortement ensemble jusqu'à dessiccation. L'addition d'acide sulfurique a pour but de décaper les surfaces et de les rendre propres de manière à bien leur faire prendre la colle.

Avec les déchets de poissons, écailles et viscères, on fait aussi de la colle. Ces matières sont plongées dans l'eau, blanchies au chlore, traitées avec l'acide sulfureux et enfin chauffées avec de l'eau. On opère sur la liqueur comme nous l'avons dit plus haut.

Il faut citer encore, comme appartenant au groupe des colles animales, la colle de fibrine, qui se prépare avec le sang et qui sert de succédané à la colle de poisson. Sous le nom de « colle de poisson artificielle » on désigne la colle obtenue au moyen des boyaux, principalement de ceux de moutons et de chèvres.

L'emploi des colles animales est très étendu et très multiple. En dehors de la colle qui a une grande utilisation dans l'ébénisterie et la menuiserie, on se sert des matières adhésives pour faire les papiers d'émeri, de verre, de sable, pour doucir les lainages, pour l'encollage des papiers de bonne qualité, dans la fabrication des allumettes pour fixer la composition, etc.

Dans la menuiserie, aucun autre adhésif n'a été trouvé qui soit en état de remplacer la colle d'une manière approchée, car aucune autre matière n'adhère si bien au bois et n'opère des réunions d'aussi longue durée que la colle. Aussi a-t-elle — malgré de grandes réclames faites sur les succédanés — pris tout le champ en reliure ; on en emploie aussi beaucoup dans l'industrie du cuir et pour la fixation des fils de laine au support dans les tapis.

La colle présente le grand avantage de ne demander que peu de temps pour faire prise, de telle sorte que l'on n'est pas retardé dans la vitesse du travail et dans la mise en usage des objets collés.

Mais à côté de ses avantages la colle a ses inconvénients. Un des plus importants est son insolubilité dans l'eau froide, de sorte que pour son emploi on est toujours obligé de la chauffer. La préparation des solutions de colle, si simple qu'elle soit, se fait souvent, aussi bien à la maison qu'à l'atelier, d'une manière critiquable, principalement lorsqu'on opère le chauffage directement sur le feu.

Cette méthode est absolument à rejeter, d'abord dans l'intérêt de la colle même, puis dans l'intérêt de celui qui l'emploie et de ses compagnons. Par un chauffage prolongé ou vif, le pouvoir adhésif de la colle diminue de plus en plus et finit par disparaître, d'un autre côté les pots à colle sont très mauvais, car on ne peut éviter par l'action du foyer direct que de la colle ne brûle et ne répande dans l'air son odeur de laine ou de plume brûlée. Une fois que de la colle a brûlé dans un vase, on ne peut éviter qu'à chaque nouvel emploi — sans qu'il y ait de nouvelle brûlure — l'odeur ne réapparaisse ; cela se produit jusqu'à l'usure complète du contenu du pot pour lequel un nettoyage à fond est ensuite nécessaire. Pour opérer le mieux la dissolution, il faut introduire la colle dans la quantité d'eau nécessaire et la porter au bain-marie, dans lequel chaque récipient peut être utilisé, sans risquer aucun des inconvénients précédents.

Il est à recommander de ne pas conserver de la colle liquide en trop grande provision car la colle en gelée a une tendance à s'altérer (Soit dit en passant, la colle pourrie est un bon engrais pour les plantes et les fleurs). Pour préparer la colle on peut employer des récipients comprenant le vase à colle et le bain-marie que l'on chauffe avec une petite flamme de gaz ; ces appareils ont trouvé bon accueil dans les ateliers de relieurs.

Quand on prend la colle, on doit faire attention à ce qu'elle ne soit pas trop épaisse et à ce que la quantité prise ne soit pas trop considérable : au moment de la pression des surfaces, elle ne doit pas transsuder. Après avoir enduit le bois, on presse rapidement les surfaces et les laisse pressées ou chargées, jusqu'à ce que la colle soit non seulement refroidie mais desséchée.

Quand on colle du bois fibreux, la colle pénètre un peu celui-ci de sorte qu'il ne se produit pas d'adhérence entre les parois opposées. On obvie à cela, en recouvrant les deux surfaces rapidement de colle très chaude. Sur l'une on place un tissu fin (gaze ou papier de soie), on presse fortement et l'on abandonne au séchage sous pression. On se sert aussi fréquemment (1) de colle diluée avec laquelle on imbibe le bois, puis l'on colle chaud ; on peut aussi avant de coller, frotter les parties avec de l'ail ou les imbiber d'esprit de vin. En tous cas, il faut chauffer les objets de bois à coller avant l'opération.

Méthodes d'essai (2).

Il semble à première vue que, pour une chose aussi importante que l'emploi de la colle, on a dû chercher à déterminer sa valeur avant l'usage par des essais rapides ; on n'a pu atteindre ce résultat et jusqu'ici aucune méthode n'est exempte de critiques et capable de fournir des résultats certains.

Græger a tenté d'évaluer la qualité d'une colle d'après sa teneur en glutine. Il dissout une quantité pesée de produit à étudier dans l'eau et lui ajoute une solution de tanin jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; il filtre, sèche jusqu'à poids constant et pèse. Il calcule de là la teneur en glutine en supposant que 100 parties de colle tannée renferment 42,77 % de glutine ; il a trouvé ainsi que la teneur en glutine des différentes sortes de colles variait de 68 à 81 %. Il faut remarquer ici que le précipité obtenu par le tanin n'a pas une composition constante, et que les produits de transformation de la colle — dénués de tout pouvoir adhésif — sont en partie précipités par l'acide tannique de leur solution, de sorte que la colle étudiée paraîtra dans ce cas meilleure qu'elle n'est.

Lippowitz évalue la bonté de la colle d'après la résistance de la gelée qu'elle donne à froid. Il fait gonfler 5 grammes du produit avec de l'eau, dissout dans l'eau chaude, porte à 50 grammes et laisse en repos 12 heures à 18°. Sur la gelée ainsi produite il fait reposer une tige de métal qui vient s'ap-

---

(1) O. Lueger. — *Lexikon der gesammten Technik*, VI, 134.
(2) E. Valenta. — *Klebe und Verdickungsmittel*.

puyer verticalement. A sa partie inférieure se trouve une calotte sphérique, au sommet une petite capsule que l'on peut lester avec de la cendrée. On charge la partie supérieure jusqu'à ce que la tige vienne crever la gelée. La charge employée sert de terme de comparaison avec celle d'une colle connue de bonne qualité.

Schattenmann prend comme point de départ la quantité d'eau qu'un échantillon absorbe pour gonfler : il place une prise de matière dans un excès d'eau à 15°, laisse 24 heures en repos, puis vide l'eau en excès, sèche la gelée obtenue et pèse. Plus la colle absorbe d'eau meilleure elle est.

Weidenbusch prépare des bâtonnets de plâtre (18 grammes d'eau pour 1 gramme de plâtre), ayant comme diamètre supérieur 6 millimètres et inférieur 7,5 mm. et sèche sur du chlorure de calcium. Il dissout alors la colle, séchée auparavant jusqu'à poids constant à 100°, dans l'eau de manière à faire une solution à 10 % et plonge les bâtonnets pendant 1 à 2 minutes dans le liquide maintenu au bain-marie. On laisse ensuite égoutter sur une plaque de verre et sèche à 100°. Les bâtonnets sont alors posés horizontalement sur un anneau muni de deux encoches à cet effet ; au milieu (indiqué par un trait sur l'anneau) on suspend une capsule par un crochet et y verse du mercure jusqu'à rupture du bâtonnet. La charge — qui est d'autant plus grande que la colle est meilleure — permet de déduire une conclusion sur la qualité de la colle.

Cadet a préconisé un moyen très simple : il sèche un poids pesé de colle — à 100° jusqu'à poids constant — le pèse à nouveau et place l'échantillon ensuite pendant quelque temps à l'air humide. De la quantité d'eau absorbée on tire une évaluation de la bonté de la colle.

Jettel (1) donne les caractéristiques suivantes pour une bonne colle :

La couleur est jaunâtre jusqu'au brunâtre, mais pas trop foncée. La matière n'absorbe aucune humidité, autrement dit n'est pas hygroscopique. La cassure est brillante, vitreuse, non fragile, car cette dernière proviendrait d'une fusion imparfaite. Dans l'eau froide, la colle gonfle seulement sans couler, mais elle fond à 48-50°. La colle ne donne pas à la langue — même après un long contact — un goût salé ou acide.

Vient-on à placer un morceau de colle pesé dans l'eau froide pendant 24 heures, le sèche-t-on et le pèse-t-on à nouveau, il est d'autant meilleur que la nouvelle pesée se rapproche du poids initial. L'évaluation de la colle se fait en général d'après l'emploi que l'on envisage ; la matière doit être sèche et neutre.

Kissling (2) recommande la marche suivante dans les essais.

1° *Détermination de l'eau.* — La colle est râpée et pesée (2 à 3 grammes) dans un verre de montre ; on sèche à l'étuve jusqu'à poids constant à 110-115°. Cette division est nécessaire parce que de gros morceaux ne perdent pas leur humidité à la température ci-dessus et qu'une élévation de température pourrait provoquer une facile décomposition. La pesée doit s'effectuer rapidement parce que la colle est d'autant plus disposée à absorber de l'eau qu'elle a plus perdu d'humidité. (L'auteur pèse dans des verres de montre tarés et sèche dans un exsiccateur où il y a le vide, placé dans une étuve obscure à 100°.)

2° *Détermination du poids de cendres.* — On l'effectue le plus avantageusement avec l'essai précédemment séché que l'on chauffe dans un creuset de platine. Comme la colle donne du charbon difficile à brûler, on l'humidifie avec de l'acide azotique ou une solution d'azotate d'ammonium et calcine ensuite. La cendre fournit un moyen de reconnaître si la colle provient de la peau ou des os. Dans le premier cas, la cendre a une réaction alcaline, car elle renferme de la chaux ; dans le dernier elle contient un peu d'acide phosphorique et de chlore faciles à déceler.

3° *Teneur en acide.* — On fait gonfler 30 grammes de colle avec 80 grammes d'eau, dans un ballon rond pendant quelques heures et l'on entraîne les acides en distillant avec un courant de vapeur d'eau. Dès que l'on a recueilli 200 centimètres cubes on cesse la distillation et titre avec un alcali normal à 1/10. S'il y a de l'acide sulfureux il est bon d'ajouter de l'alcali titré et d'en déterminer l'excès par l'acide sulfureux.

4° *Dessiccation.* — La solution précédente, débarrassée d'acides volatils, est ramenée à 150 grammes et chauffée au bain-marie avec un réfrigérant à reflux. On prend 10 centimètres cubes de la solution chaude et les fait couler sur un verre de montre exempt de poussière et posé horizontalement, ayant 10 centimètres cubes de diamètre, en ayant soin qu'il n'y ait pas de colle éparpillée autour du cercle de colle en gelée. La température est maintenue aussi également que possible. La rapidité de la dessiccation, s'opérant à partir des bords, peut servir à établir des comparaisons en prenant comme repères deux échantillons connus, une bonne et une mauvaise colle.

5° *Détermination des matières étrangères.*— (C'est-à-dire des substances qui restent dans la gelée de colle fondue en dépôt). On prend le reste de la solution 4 que l'on ramène à 1 000 centimètres cubes avec de l'eau chaude et que l'on laisse déposer 24 heures dans une éprouvette graduée. Dans la plupart des cas, le dépôt qui se forme au fond du vase est faible, parfois cependant il n'est pas négligeable et contient des matières nuisibles à l'adhérence, s'il est formé de matières organiques.

6° *Odeur.* — Les colles de peau ont en général une odeur plus agréable que les colles d'os, parfois l'odeur est faible à froid et ne se développe qu'à chaud.

Kissling (2) a insisté plus tard sur ce fait que tous les appareils indiqués pour la détermination du pouvoir adhésif des colles — ainsi que celui que de Horn a décrit dans la *Chemische Industrie*, **1887**, 297 — comme donnant des résultats comparables dans des conditions identiques, ne concordent pas comme il l'a trouvé avec son appareil : il y a lieu alors de préférer la dessiccation.

Les expériences de Fels (3) conduisent à s'appuyer sur la consistance de la colle en gelée pour évaluer

---

(1) Lunge. — *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, 5 Auf., II, 523.
(2) *Chemiker Zeitung*, **1889**, 1667.
(3) *Chemiker Zeitung*, **1897**, 56, 60 ; **1898**, 376.

son pouvoir adhésif et sa qualité. La capacité de saturation par l'eau, l'essai de rupture ne sont pas suffisants, mais la détermination de la viscosité est bonne. On opère ainsi :

1° L'humidité est déterminée par dessiccation de 1 à 2 grammes de colle râpée pendant 2 heures à 100° ;

2° On prend 100 grammes de colle et les fait gonfler avec 400 grammes d'eau pendant 24 heures dans un becherglas, on dissout ensuite au bain-marie et étend de manière à ce que la gelée ne renferme que 15 °/₀ de matière sèche ;

3° On mesure à 30° la viscosité de cette gelée de colle en présence de l'eau avec le viscosimètre d'Engler.

Pour déterminer les corps gras, D. W. Fahrion [1] prend 10 grammes de colle pulvérisée, la chauffe au bain-marie en agitant avec 40 centimètres cubes d'une solution alcoolique à 8 °/₀ de soude, en opérant dans une capsule, jusqu'à disparition de tout l'alcool, reprend le résidu par l'alcool et évapore à sec encore une fois. (S'il reste un résidu insoluble dans l'alcool, il est soluble dans l'acide chlorhydrique). Pour l'élimination des acides gras on chauffe avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, pendant une demi-heure, agite avec de l'éther dans un entonnoir à séparation, laisse déposer et évapore la solution éthérée qui renferme les acides gras et leurs oxydes. Le résidu d'acides gras est dissous dans l'alcool chaud et évaporé à sec. Enfin le résidu pesé de l'alcool et d'éther est calciné et repesé. La différence entre les deux pesées donne la graisse.

Kissling [2] agite la solution chlorhydrique avec de l'éther de pétrole, évapore à sec et obtient ainsi la graisse directement. Il considère la détermination de la gélatine [3] par précipitation par le tanin comme critiquable et indique [4] alors un appareil pour la détermination rapide du point de fusion d'une gelée de colle.

L'appareil et le procédé de Kissling ont été bien accueillis dans la pratique. Voici un extrait de sa publication :

Un récipient de cuivre ou de fer-blanc sert à contenir de l'eau à 50° que l'on prend comme source de chaleur (jusqu'au 2/3 de sa hauteur on a marqué des traits). Au moyen d'une petite flamme on maintient la température constante pendant toute la durée de l'expérience. Le fond d'un récipient, posé sur le réservoir à la façon d'un couvercle, abrite un plateau d'amiante sur lequel repose un cylindre de verre devant recevoir la matière et le thermomètre. Une plaque de verre recouvre le récipient. Les parois extérieures de l'appareil sont protégées par de l'amiante.

Voici le mode opératoire suivi : dans un petit ballon on introduit 15 grammes de colle à essayer, 30 grammes d'eau distillée et un tube d'aspiration. On abandonne au repos une nuit et chauffe doucement dans l'eau chaude jusqu'à solution complète que l'on accélère en agitant en rond la fiole. On remplit alors de la solution de colle un tube gradué, ferme avec un bouchon et le place sur un support pouvant recevoir sept tubes et muni au centre d'un thermomètre qui repose dans un tube rempli de colle concentrée (1 : 1).

On abandonne alors le récipient ainsi garni une heure dans l'eau à 15°. Une fois le récipient du thermomètre et les tubes d'essais amenés à la même température, on les porte vivement dans le thermostat et détermine le point de fusion de la colle prise en gelée. On prend comme tel le moment où la surface perpendiculaire commence à s'incliner. Plus le point de fusion est haut, plus la teneur en glutine est élevée ; cette méthode donne simplement un renseignement direct sur le degré de résistance de la colle.

Pour reconnaître les mélanges ou falsifications fournies par d'autres adhésifs, le Dr Evers [5] indique les prescriptions suivantes :

La dextrine et la gomme se reconnaissent par la liqueur de Fehling. Le gluten est très semblable à ce point de vue aux colles animales, il donne avec le tanin une précipitation gélatineuse et caséeuse, avec le sulfate d'aluminium peu ou point de précipitation et ne subit aucune modification avec l'acétate de plomb. Il gonfle ordinairement difficilement dans l'eau.

Chauffées avec de la soude et additionnée d'acétate de plomb, la colle animale donne un précipité blanc ou gris, la colle végétale au contraire — par suite de sa teneur en soufre — un précipité noir. Un essai plus sûr est le suivant : on dissout 1 gramme de colle dans 10 grammes d'eau chaude, éventuellement on verse quelques gouttes de solution de soude, puis l'on ajoute quelques grammes de sel de cuisine ou de sulfate de magnésium, la colle animale reste claire [6], la colle végétale donne un précipité volumineux et gélatineux.

Nous donnerons plus loin deux méthodes d'essais.

Colle liquide

La colle peut être désignée comme adhésif universel car elle fait adhérer si bien, quand la manœuvre est bien faite, qu'elle n'a encore été surpassée par aucun adhésif ; elle est utilisable dans tous les cas où l'on a besoin d'opérer un collage : bois sur bois, papier sur bois ; papier sur métal ou sur verre ; matière sur métal, bois, verre ; papier sur papier, pergament, etc. Son utilisation dans la maison princi-

---

(1) *Chemiker Zeitung*, **1899**, 43, 450.
(2) *Chemiker Zeitung*, **1896**, XX, 698.
(3) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, n° 7.
(4) *Chemiker Zeitung*, **1901**, 25.
(5) *Chemiker Zeitung*, **1899**, 31, 333.
(6) *Remarque de l'auteur*. — Le « sulfate de magnésium » pourrait bien être une faute d'impression ou d'écriture et il faudrait lire chlorure, car tous les sulfates facilement solubles précipitant les solutions de colles animales, même si elles sont alcalines, la solution précédente pourrait ne pas rester claire.

palement est liée à quelques incommodités ; la colle n'est pas immédiatement prête pour l'usage. Pour opérer un collage, on doit d'abord faire gonfler la colle dans l'eau pendant quelque temps et la dissoudre ensuite par la chaleur, enfin l'employer à chaud puisqu'elle ne reste pas fluide pendant son refroidissement, mais se gélatinise. Il y a à renouveler cette série d'opérations à chaque emploi. Ces inconvénients paraissent d'autant plus grands qu'ordinairement quand on doit coller, on n'a pas d'occasion de chauffer le pot de colle, et inversement, quand cette occasion existe, on n'a plus de temps pour effectuer le collage.

Pour remédier à ces inconvénients on a songé déjà depuis longtemps à traiter la colle par moyen chimique de manière à lui faire garder sa fluidité d'une manière durable sans lui faire perdre ses propriétés adhésives. On a atteint ce but avec plus ou moins de succès, mais quand on s'en rapporte aux promesses des fabricants, la colle liquide — sous quelque nom qu'on la vende — surpasse toute autre colle en puissance adhésive. D'après les recherches personnelles de l'auteur, on peut arriver à préparer des colles animales conservant leur fluidité sans perdre de leur résistance, et qui non seulement égalent en pouvoir adhésif les autres colles liquides mais sont parfaitement appropriées à tous les emplois, même au collage du bois. Il ne faut pas croire, malgré cela, que toutes les colles vendues sous le nom de colle liquide sont de la colle ou une préparation en renfermant; dans la plupart des cas, il ne s'agit que d'une préparation à base d'amidon qui n'a de colle que le nom.

Pour préparer une colle demeurant liquide, il faut suivre certaines indications. L'addition d'acide azotique donne une préparation qui garde le pouvoir adhésif primitif.

D'après Dumontin, on dissout 1 kilogramme de colle de Cologne dans 1 litre d'eau, on ajoute 200 grammes d'acide azotique à 36°B. et chauffe jusqu'à dégagement de bulles et apparition de vapeurs rouges. Une colle ainsi faite possède dans la plupart des cas une force adhésive suffisante, mais elle a, comme toutes les colles traitées par les acides, une réaction acide ; il n'y a pas lieu de l'employer pour un collage durable, par exemple sur papier, car à la longue l'acide (même l'acide acétique) attaque le papier et le rend cassant.

Voici encore d'autres recettes :

On dissout de la gélatine ou de la colle de Cologne de bonne qualité dans une quantité égale de vinaigre et l'on verse dans la solution 1/4 d'alcool puis un peu d'alun. (Le commerce vend beaucoup de produits de ce genre).

On prépare aussi une bonne colle liquide, comme l'auteur s'en est assuré, de la manière suivante :

D'abord on fait dissoudre 100 parties de bonne colle dans 200 parties d'eau, puis l'on introduit, après avoir chauffé doucement, pour tout dissoudre, 1 à 2 % de chlorure de zinc dans la liqueur claire. On maintient l'action de la chaleur au bain-marie (sans chauffer directement) jusqu'à ce qu'après refroidissement la masse ne se gélatinise plus. Si la colle ainsi faite avait une réaction alcaline ou contenait de l'acide sulfureux, — ce qui peut provenir de ce que dans le traitement on a clarifié à la chaux ou blanchi avec l'acide sulfureux, — on additionne le liquide de suffisamment d'acide chlorhydrique pour avoir une réaction acide et de l'élimination de l'acide sulfureux. Un excès d'acide chlorhydrique est à éviter car, si l'acide retarde la gélatinisation, il abaisse le pouvoir adhésif et le fait disparaître complètement à la longue. Dans la plupart des cas (pour obtenir une bonne colle (soluble à froid) il est nécessaire de maintenir au bain-marie de 12 à 14 heures. Le produit ainsi obtenu a alors une réaction neutre ou à peine acide, il est très stable (par suite de sa teneur en chlorure de zinc) et propre à tous les buts; on peut même l'employer dans les travaux de peinture. Pour l'usage habituel, la solution est faite de manière à renfermer 20 à 25 % de colle sèche. S'il est nécessaire d'avoir une solution tout à fait neutre, on neutralise avec de la soude ou du carbonate de calcium fraîchement précipité, le chlorure de sodium ou de calcium formé ne gêne aucunement l'emploi. Le carbonate de zinc précipité et l'excès possible de carbonate de calcium se déposent suffisamment vite au fond, et l'on peut alors décanter la colle liquide. Ceci n'influence en rien la qualité, l'emploi et le pouvoir adhésif de la préparation si les substances étrangères additionnelles n'ont pas été éliminées. Celles-ci servent de matières de remplissage et l'on a alors un produit analogue à la « colle russe à la vapeur » (*russischer Dampfleim*).

Il y a à tenir compte de l'addition nécessaire d'un désinfectant pour empêcher la colle de se corrompre. Le formaldéhyde est à éviter dans toutes les circonstances car (en dehors de l'annulation du pouvoir adhésif) il provoque la formation de combinaisons insolubles. Le borax n'a presque pas d'action, l'acide borique, même en solution, n'a pas d'effet durable. Le phénol, l'acide salicylique et l'éther salicylique, le camphre produisent de bons effets, on ajoute ce dernier par petits morceaux.

Quand on a à conserver de grandes quantités de colle liquide, le mieux est de laisser de côté les désinfectants et de couvrir la surface d'une couche de benzine, toluène, ou xylène ou bien encore de vaseline liquide. Le toluène est un des plus convenables car son point d'ébullition est suffisamment élevé pour empêcher une évaporation rapide et pas assez haut pour se maintenir dans la colle. Au moyen d'un robinet ou d'une vanne on tire de la solution, au-dessous de la couche protectrice, suivant les besoins.

La couche de toluène est utilisable également dans beaucoup de cas pour protéger des substances corruptibles ou fermentescibles. Son action est absolument efficace.

Les solutions de colle concentrées se gardent mieux en vase ouvert qu'en vase fermé : dans les vases fermés [1] l'espace au-dessus de la colle est saturé d'humidité, il ne peut pas se produire de croûte solide superficielle dans laquelle les sporules et les bacilles trouvent l'occasion de s'établir et de prendre racine. Dans les vases ouverts, il se produit au contraire, par suite de l'évaporation de l'eau de dissolution, une croûte supérieure. Cette couche solide, comme la colle sèche, n'est pas un terrain de cul-

(1) Comme vases fermés il faut considérer ceux qui sont découverts mais à étroite ouverture, comme vases ouverts nous avons ceux dans lesquels l'air a libre accès, comme capsules, becherglas, tonneaux, etc.

ture; elle forme en même temps une protection contre l'évaporation et alors les solutions se conservent avec leur concentration convenable.

Il y a encore d'autres indications concernant l'obtention de la colle liquide qu'il ne semble pas utile de reproduire ici : il suffit d'y jeter un coup d'œil pour voir qu'elles consistent en l'action d'un acide ou d'un sel acide sur la colle dissoute à chaud : les acides oxalique, tartrique, chlorhydrique, le sulfate de zinc ont été mis à contribution.

Voici, du reste, quelques formules :

Colle à bouche	Colle de poisson	20
	Sucre	36
	Eau	36
	Colle claire ou gélatine	24
	Sucre	13
	Gomme arabique	3
	Eau	50
Syndetikon (1) (colle tout)	Sucre	4
	Eau	12
	Chaux éteinte	1

On dissout d'abord le sucre, agite avec la chaux et chauffe une heure à la vapeur. On laisse déposer et ajoute 3 parties de colle. Après repos de 24 heures, on chauffe à 100°.

Colle de caséine, gluten

La caséine appartient aux matières adhésives animales. Comme le gluten, au point de vue chimique, jouit de propriétés analogues, nous le considérerons en même temps.

La caséine utilisable dans les arts provient du lait de vache qui en contient 3,5 % d'après Neneki (2). On abandonne le lait à lui-même ; il fermente et la caséine est précipitée par l'acide lactique produit aux dépens du sucre de lait. La présure, la membrane du quatrième estomac du veau, précipite la caséine ; comme précipitant on utilise un ferment, le labzymogène. On peut extraire aussi à la glycérine et précipiter par l'alcool ; 1 partie de ce *lab* peut coaguler (3) 70 000 à 80 000 parties de caséine.

Pour avoir la caséine du lait bien pure, d'après Hammarsten (4), on étend d'eau le lait à quatre fois son volume et l'on ajoute assez d'acide acétique pour qu'il y en ait 0,015 — 0,10 % ; le précipité filtré est ensuite écrasé sous l'eau, dissous dans un alcali, filtré, reprécipité par l'acide acétique et lavé à l'eau. On agite ensuite avec de l'alcool à 97 % et lave à l'éther. Le produit ainsi obtenu contient alors :

Carbone	53,00
Hydrogène	7,00
Azote	15,30
Phosphore	0,85
Oxygène	22,78
Soufre	0,78

La caséine pure est blanche et exempte de cendres ; elle a une réaction faiblement acide au tournesol et ne se dissout que très faiblement dans l'eau (à l'état de traces) par contre, les solutions alcalis et des sels à réaction alcaline (borax, silicate de soude, carbonate, etc., fluorure de sodium, oxalates ammonique et potassique) la dissolvent facilement. La caséine est soluble aussi dans les acides forts. Ses sels alcalins sont précipités par le sel marin.

Les combinaisons de la caséine avec les terres alcalines sont d'abord solubles dans l'eau, puis deviennent insolubles au bout de quelque temps.

La caséine sert comme mastic, principalement pour la faïence, la porcelaine, le marbre ; on la dissout alors dans un lait de chaux. Cette solution ne se conserve pas, il n'y a donc pas lieu de la préparer d'avance, mais on doit l'employer fraîche. On pose la bouillie de caséine et chaux sur les parties à coller, presse bien ensemble et laisse durcir. Le mastic résiste très bien aux influences extérieures.

D'après une autre prescription, on dissout la caséine dans l'ammoniaque de manière à faire une liqueur épaisse, on étend ensuite la composition sur les surfaces à coller et laisse sécher. On passe dessus un lait de chaux, assemble et presse, puis abandonne jusqu'à complet durcissement.

Comme matière adhésive propre, la caséine a trouvé peu d'emplois car la colle a un pouvoir adhérent plus élevé : cependant on utilise des solutions alcalines de caséine. Schützenberger (5) a indiqué la composition suivante : dans 28 litres d'eau tiède, on verse 1 litre d'ammoniaque à 20 %, puis 7,5 kil. de caséine en poudre et l'on agite jusqu'à dissolution.

Le carton des cartes à jouer, qui est formé de trois à quatre épaisseurs de papier, est collé à la caséine (6).

La préparation que nous allons indiquer a l'avantage de fournir une composition collant bien (mais n'étant pas complètement insoluble après emploi), pouvant remplacer la colle jusqu'à un certain point

(1) S. Lehner. — *Kitte und Klebemittel*, 75.
(2) *Berichte d. chem. Ges.*, **1875**, VIII, 1 048.
(3) Hammarsten. — *Jahresberichte Tierchemie*, **1881**, XI, 165.
(4) *Jahresberichte Tierchemie*, **1877**, VII, 159.
(5) Otto N. Witt. — *Chemische Technologie des Gespinntfasern*, 352.
(6) *Papierzeitung*, **1904**, 2615.

et s'employer à froid, très convenable pour le bois, les cartonnages, le cuir, etc. On mélange 2 parties de caséine et 1 partie de borax avec suffisamment d'eau pour faire une bouillie épaisse.

Dans un certain nombre de brevets (1) on trouve la caséine associée à la chaux et au silicate de soude comme base de colles, renfermant parfois, en outre de l'alun, du sucre et du tanin. D'après le D. R. P. 132985 on peut se servir comme colle de : caséine, vernis à l'huile de lin, huile de ricin, solution d'alun, sucre candi, dextrine et silicate de soude. Ce mélange aurait des qualités, d'après l'inventeur, qui n'ont pas été surpassées.

Le gluten se trouve dans la farine des céréales, principalement du froment et de l'orge. Du premier on arrive à l'extraire en malaxant une pâte épaisse de farine sous un filet d'eau ; l'amidon est ainsi éliminé et il reste une masse élastique. Ce gluten est facilement soluble dans les alcalis étendus, les acides le précipitent après naturalisation. Le gluten est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, mais la neutralisation ou l'addition de sels le reprécipitent.

Sa composition est :

Carbone	53,4
Hydrogène	7,1
Azote	15,6
Oxygène	22,8
Soufre	1,1

Le gluten est principalement utilisé comme aliment, comme matière adhésive il n'a trouvé qu'un emploi sous le nom de « Schusterpapp » ou « Wienerpapp » dans la cordonnerie et le cuir, particulièrement pour coller les semelles, ce qui n'a pas motivé une fabrication importante.

La préparation s'effectue par fermentation des issues d'orge que l'on mèle avec de l'eau chaude de manière à faire une bouillie épaisse que l'on abandonne à la fermentation pendant quelques jours à 30°-40°. On interrompt la fermentation en abaissant la température ou en introduisant un désinfectant et la masse est séchée ; elle forme alors des écailles minces analogues à la gomme laque.

Pour l'usage on fait gonfler la matière dans l'eau et l'amène ensuite en chauffant jusqu'à former une solution épaisse laiteuse.

II. — Matières adhésives végétales

Les matières adhésives que nous livre le règne végétal appartiennent en général à la série des hydrates de carbone ; on les utilise presque sans exception en solution aqueuse froide. Leur pouvoir adhésif n'est pas aussi grand que celui de la colle, aussi ne sont-elles pas d'un emploi aussi général. On peut les désigner, tant qu'elles sont employées comme matières adhésives, — en laissant de côté leur utilisation dans les apprêts et l'empesage — sous le nom de colles pour papier ; il ne s'agit en effet quand on s'en sert, dans la plupart des cas, que de faire adhérer du papier sur du papier ou toute autre matière.

Les représentants les plus importants de cette classe de corps sont : la *gomme arabique* et *l'amidon.*

Gomme arabique

Les anciens Egyptiens employaient déjà la gomme arabique, et cela pour leur peinture, ce que l'on fait encore aujourd'hui avec les couleurs d'aquarelle. Les Grecs également la connaissaient et l'appelaient τὸ Κόμμι, d'où nous avons fait le mot *gomme*. Hippocrate en tirait parti dans ses médicaments et Hérodote l'a citée comme un des constituants de l'encre. Les Romains l'utilisaient peu ; de même au Moyen Age on s'en servit peu, mais plus tard et de nos jours son emploi est devenu très important.

Otto Witt (2) donne la gomme arabique comme l'épaississant le plus parfait, dont les solutions à chaud comme à froid présentent presque la même viscosité, ne se gélatinisent pas quand on les chauffe et les abandonne à elle-même et possèdent les propriétés de faire disparaître la capillarité des solutions aqueuses. Ces qualités de la gomme dans l'apprêt sont appréciées et l'on en tire parti aussi quand on utilise la matière comme adhésif. Malgré toutes les tentatives et tous les efforts, on n'a pu jusqu'ici lui trouver de succédané, ayant son pouvoir adhésif et sa durée, son égalité et ses qualités économiques à l'usage, sa stabilité en solution et encore moins qui soit capable de la surpasser. Les solutions à la longue deviennent acides, mais sans perdre leur pouvoir adhésif ; elles sèchent facilement et peuvent être étendues d'eau aisément sans que leur emploi souffre aucun dommage.

La gomme arabique est un produit de la zone torride. Dans le cas présent son nom ne rappelle pas le pays d'origine, car l'Arabie expédie peu de gomme et en produit encore moins, le producteur est l'Afrique presque uniquement. La désignation de *gomme arabique* est — en Allemagne au moins — un nom collectif pour toutes les gommes qui sont utilisées comme adhésifs ; dans le commerce il y a de grandes différences d'appellation suivant le lieu d'envoi ou la provenance, la qualité étant laissée de côté. Les gommes servant pour faire les colles sont des produits naturels.

D'après Wilsner, les gommes proviennent de la métamorphose de tous les tissus et non, comme on l'a cru, d'une sécrétion. Les parois des cellules particulièrement se transforment en gomme sous l'influence d'un ferment spécial.

A. B. Frank (3) considère la formation de la gomme dans le bois des arbres à feuillage comme analogue à la production de la résine dans les pins ; elle est causée par une altération du tissu et par les

(1) D. R. P 20281, 60156, 63042, 116355, 132895, 154289.
(2) *Chemische Technologie der Gespinntfasern*, 372.
(3) *Berichte deutsch. Ges.*, II, **1884**, 321.

efforts de la plante pour se procurer une fermeture hermétique des vaisseaux ligneux ouverts par des blessures. Le bois, la moelle, les fibres de la moelle contribuent à la formation de la gomme en marche normale ou bien à la suite de la production d'un tissu pathologique. Comme les gommes se manifestent à la périphérie, elles coulent alors sur les parois de l'arbre et viennent former des gouttes à la partie inférieure.

Les gommes adhésives proviennent presque exclusivement des acacias; on distingue les gommes arabiques, du Sénégal, du Cap et de la Nouvelle-Hollande. On nomme plus particulièrement *gomme arabique* celle qui est originaire des côtes Nord-Est de l'Afrique; la côte occidentale donne la gomme du Sénégal et l'Afrique du Sud la gomme du Cap. Récemment l'Asie centrale s'est révélée comme producteur de matières natives principalement des régions traversées par la route de Bagdad; depuis l'ouverture de ce chemin de fer, des quantités considérables de gomme arabique ont été apportées à Hambourg.

Cette gomme est d'ailleurs un peu différente des précédentes mais ses propriétés essentielles physiques et chimiques sont du même ordre.

Parmi les gommes arabiques on compte aussi la gomme de Mogador, du Nord de l'Afrique, et la gomme de Geddah expédiée d'Aden. La gomme arabique nord-africaine s'appelle gomme du Nil parce que les pays du Nil supérieur contribuent à sa production; elle se divise en plusieurs sortes : Kordofan, Sennaar, Suakin, Geddah et Somali La première est considérée comme une des meilleures sortes; elle est en grains ronds ayant jusqu'à 2 centimètres de diamètre, d'une couleur vin blanc, plus rarement incolore et transparente, et est traversée de fissures. Elle est récoltée dans le district de Bara et provient de Kordofan par le Nil, envoyée sur Alexandrie et Trieste, qui forment le marché principal quoiqu'une concurrence se soit formée à Hambourg, il y a peu de temps. Avant qu'elle n'arrive aux consommateurs, elle est triée et tamisée pour la purifier et la classer.

La gomme de Sennaar se compose de petits grains principalement jaune pâle; la gomme de Suaki est en petits fragments rouges et jaunes, parfois même en poudre, qui proviennent des hauts plateaux de Takka. La gomme de Geddah se distingue par son grand pouvoir adhésif, elle est jaune miel allant parfois jusqu'au brun rouge; son lieu d'origine est l'Afrique, mais dans le commerce elle provient du port arabe de Geddah.

Au point de vue historique, la gomme des Somalis n'est pas sans intérêt car c'est vraisemblablement la gomme la plus ancienne employée; sous le nom de *Sumgh*, elle est empaquetée dans des peaux de chèvres à destination de Berbera d'où elle entre dans le commerce par Aden.

La gomme du Sénégal vient de Sénégambie et son entrepôt est Bordeaux. On distingue trois variétés de ce produit :

1° Gomme du bas-fleuve, en morceaux ronds allant du jaune au brun clair et aussi en fragments vermiformes ou en rameaux, mélangés de sable et d'écorce;

2° Gomme du haut-fleuve (aussi nommée gomme de Galam), relativement pure et riche, en fragments minces ramifiés et vermiformes;

3° Gomme friable de Salabreda, en morceaux vermiformes clairs, faciles à briser.

La gomme du Sénégal n'arrive pas dans le commerce à l'état brut; elle est triée auparavant suivant la forme, la grosseur, la pureté et l'on obtient alors la gomme dite : *blanche, blonde, petite blanche, vermicellée, fabrique, boules naturelles, de Galam en sorte, baquaques et marrons, gros grabaux, moyens grabaux, menus grabaux et poussière grabeaux.*

Les autres gommes (*gommes du Cap, des Indes orientales, du Mexique*, etc.) sont des adhésifs de peu d'importance, dont les propriétés sont analogues à celles des espèces décrites plus haut, de sorte que leur abandon peut cesser. La gomme australienne (*wattle gum*) est facilement et complètement soluble dans l'eau en donnant une solution à saveur acide.

Dans les colonies allemandes africaines on a fait aussi des recherches pour récolter des gommes, principalement dans l'Angra Pequena, le Gross-Namaqualand et l'Usumbara; les avantages que présentent ces produits au point de vue de la qualité et de l'usage sont encore discutés. Hartwich considère ces gommes comme susceptibles d'emploi, tandis que Wördehoff et Schnabel sont d'un avis opposé; d'après Thoms elles ne sont que partiellement solubles dans l'eau et l'imprimerie impériale les tient comme incapables d'emploi (1).

Wiesner divise les gommes en :

1° Gommes arabiques (*acacia, acajou, feronia*);

2° Cérasine, mélanges d'arabine et cérasine (*cerisier, prunier, abricotier, amandier*);

3° Bassorine (*adragante, kutera, bassorah, coco, chagual, thoringa*);

4° Cérasine et Bassorine (*cochlospermum gossipium*).

Cette division est basée sur la composition des gommes dont jusqu'ici on n'a pu isoler que trois corps : *arabine, cérasine* et *bassorine*, comme constituants essentiels.

Comme adhésifs, seules les gommes arabiques ont un emploi, alors que les autres, principalement celles à base de bassorine, par suite de leurs propriétés de ne pas donner de solution avec l'eau mais seulement de couler en masse poisseuse, épaisse et homogène, sont utilisables seulement dans les apprêts.

Les solutions de gomme ont une faible réaction acide au tournesol, qui ne vient pas de la gomme mais de l'acide sulfurique quand elle est très développée, ce dernier corps provenant du traitement à l'acide sulfureux ayant servi au blanchiment et à la purification de la gomme et qu'un traitement incomplet n'a pas éliminé. Les gommes naturelles ne sont pas des individualités chimiques simples mais des mélanges contenant plus ou moins de cendres (0,3 à 4,8 %) de tanin) de sucre de raisins, de matières colorantes et de combinaisons azotées. Les cendres contiennent des sels de potassium, calcium et ma-

(1) Wiesner. — *Rohstoffe des Pflanzenreichs,* 1900, 96.

gnésium. Le tanin se reconnaît à la réaction avec les sels de fer, le sucre au goût et au réactif de Fehling.

On obtient sûrement les matières gommiques par dialyse avec de l'acide acétique, filtrant la solution et précipitant par fractionnement la masse restée dans le dialyseur avec de l'alcool en présence d'un peu d'acide. Les liqueurs neutres ou exemptes de sels ne sont précipitées par l'alcool que partiellement ou même pas du tout. Dans le liquide dialysé on trouve les constituants des cendres. Les combinaisons azotées et un peu des matières colorantes se rencontrent dans les premières portions précipitées ; dans les dernières eaux-mères se trouvent les autres colorants et le tanin. Le corps ainsi purifié est appelé *arabine, arabane* ou aussi acide arabique et l'on croit avoir là une combinaison chimique, à laquelle Neubauer (1) a attribué la composition $C^{12}H^{22}O^{11}$ à 100° ou $C^{6}H^{10}O^{5}$ à 120-130°. Il semble douteux qu'il s'agisse là de corps unitaires, car la manière dont se comporte optiquement l'arabine, retirée des mêmes sortes de gommes mais de provenances diverses, montre un pouvoir rotatoire variable et, comme les propriétés chimiques ne sont pas absolument identiques, il y a tout lieu de croire que l'on est en présence de mélanges de substances analogues, de sels gommiques de glycosides. Le traitement par l'acide sulfurique fournit des glucoses du groupe des pentoses ($C^{5}H^{10}O^{5}$) (*arabinose*), des hexoses ($C^{6}H^{12}O^{6}$) (*galactose*), plus rarement de la *mannose* (avec la gomme du bois des xyloses). Les quantités produites d'arabinose et de galactose sont variables même dans des sortes analogues, mais de diverses provenances.

Vient-on à chauffer de l'acide arabique avec une solution de phloroglucine dans l'acide chlorhydrique à 20 %, on obtient une coloration allant de la cochenille au rouge cerise, puis plus tard un précipité foncé qui ne se produit pas par refroidissement rapide. La liqueur rouge montre dans le spectre, juste entre les raies D et E de Frauenhofer, des bandes sombres caractéristiques. Une solution chlorhydrique d'orcine colore en bleu violet une liqueur d'arabine à froid : en chauffant, elle devient d'abord rougeâtre puis passe au violet, enfin des flocons bleu vert se précipitent dont la solution alcoolique montre des bandes d'absorption entre C et D, presque jusqu'à D.

L'arabinose chauffée en solution dans l'acide chlorhydrique à 12 %, donne du furfurol, avec de l'acide sulfurique de 1,15 à 1,20 de densité de la galactose, comme produit intermédiaire, et de l'acide mucique. Comme 100 parties de galactose (en nombre rond) correspondent à 75 parties d'acide mucique, on peut au moyen de ce dernier calculer combien de galactose (par rapport à l'arabinose) a été formé aux dépens de la gomme.

A côté du furfurol se forme aussi de l'acide lévulique, de l'acide formique et des substances humiques; l'acide mucique est accompagné également d'acide oxalique et — vraisemblablement — d'acide mannique, trioxyglutarique et d'acide saccharique.

Sullivan (2), par l'action de l'acide sulfurique, a obtenu des acides gommiques particuliers et des gommes ayant un pouvoir rotatoire droit ou gauche, de composition $C^{23}H^{38}O^{22}$. Ces acides sont isomères et celui qui provient de la gomme de Geddah dévie fortement à droite ; on l'a appelé acide *geddinique*. L'acide de la gomme arabique, acide *isogeddinique*, est optiquement inactif.

Dans l'eau, les gommes, qui ne sont pas complètement solubles, abandonnent à la filtration un résidu poisseux, glaireux ou gélatineux ; se dissout-il par l'action de carbonate de soude rendu alcalin par la soude, c'est de la *Cérasine*; reste-t-il insoluble, c'est de la *Bassorine*.

Les propriétés physiques, de même que la forme et la grosseur des grains, leur dureté, leur couleur, leur goût et leur solubilité sont très différents avec la provenance botanique et les conditions climatériques de leur production ; ces caractères sont donc peu caractériques. Les bonnes sortes se dissolvent complètement dans leur poids d'eau et aussi bien à froid qu'à chaud, d'autres laissent un résidu gélatineux. Les solutions de toutes les gommes d'acacias ont une réaction diastasique ; elles transforment l'empois d'amidon en dextrine (3) ; de même, il y a des solutions de gomme qui, comme les ferments diastasiques et ceux des enzymes, moussent fortement et agissent autrement quand elles ont été cuites, et sont par suite sans réaction diastasiques. Le pouvoir diastasique de la gomme ne va pas assez loin pour transformer l'amidon en sucre, cette transformation est du reste amoindrie par la gomme arabique (4).

Les gommes d'acacias forment ordinairement des grains ronds ou allongés. Les meilleures sortes et les plus claires (gommes de Kordofan et gomme friable) laissent voir de très nombreuses fissures et éclats, de sorte qu'elles semblent opaques. Les espèces foncées, les moins bonnes, sont plus rarement fissurées et cela n'a lieu que superficiellement; elles ont une surface couverte de verrues. La gomme australienne est brillante avec une cassure réseautée ; les morceaux un peu longs de gomme du Sénégal ont au microscope des lignes de fissures.

La gomme arabique a la dureté du sel et une cassure conchoïdale ; elle se laisse facilement pulvériser, fond dans l'eau et se dissout en donnant un liquide clair, mucilagineux, à réaction acide. Elle est soluble dans la glycérine mais non dans l'alcool et l'éther.

On ne trouve pas de morceaux blancs ou incolores, les meilleures sortes sont seulement presque incolores avec une pointe dans le jaune. Dans la plupart des cas, la couleur est jaune clair ou rouge brunâtre. Les gommes de Chagual et de Feronia ont une couleur topaze, d'autres sortes vont du rouge zircon au brun foncé. Un seul et même arbre donne de la gomme claire et de la gomme colorée. La plupart des variétés sont transparentes ou translucides, ayant l'éclat vitreux et présentant la double réfraction. La rayure est ordinairement blanche — même dans les sortes colorées — et la poudre est claire ou blanche. La densité est variable par suite d'inclusions d'air.

Toutes les sortes de gommes sont sans odeur ; leur saveur est fade, gluante, souvent douceâtre,

(1) *Journal für praktische Chemie*, LXII, 193.
(2) *Chem. Centralbl.*, **1890**, 316, 584; I, **1892**, 137.
(3) Wiesner. — Das Gummiferment, *Wiener Sitzungsberichte*, **1885**, 92.
(4) Tollens. — *Handbuch der Kohlenhydrate*, **1898**, 215.

amère ou collante ; celles qui sont solubles dans l'eau sont hygroscopiques et, quand elles sont en poudre, s'agglomèrent sous l'influence de l'air en masse collante.

L'action qu'exerce l'hydrate de chloral est à remarquer. Fluckiger [1] a montré qu'une solution aqueuse concentrée de chloral dissout l'amidon, insoluble dans les autres dissolvants. R. Mauch [2] a trouvé que la gomme arabique se comportait de même avec le chloral et Wiesner [3] a vu que toutes les gommes solubles dans l'eau se dissolvaient complètement en 24 heures dans une solution de chloral à 60 %. Ceci est vrai aussi pour la gomme de *Prosopis juliflora* qui laisse dans l'eau un résidu glaireux. Dans les gommes riches en cérasine, après une action prolongée plusieurs jours, on voit se former une solution claire surmontant un dépôt de gomme fondue en masse glaireuse. Les variétés riches en bassorine (Traganth) donnent des solutions troubles qui ne s'éclaircissent pas même après plusieurs jours. Quant aux gommes à teneur simultanée en arabine, cérasine et bassorine, elles fournissent une masse fondue, recouverte d'une couche moutonnée que surmonte une liqueur claire. L'hydrate de chloral est donc approprié à fournir, en une seule opération, une indication sur l'origine d'une gomme.

On trouve souvent cette indication que les solutions aqueuses de gomme, après inversion de tout leur sucre dévient à gauche le plan de polarisation ; avec une solution à 50 % on observe près de 5°. Ceci n'est pas absolu, ainsi, les gommes de Feronia (Flückiger) et de Mogador (Wiesner) dévient à droite et l'on a vu que toutes les gommes qui forment relativement peu d'acide mucique (jusqu'à 20,7 %) sont dextrogyres en solution aqueuse alors que celles qui en fournissent de 21 à 38,3 % dévient à gauche.

La récolte de la gomme ne se fait pas de même et à la même époque dans les régions qui la fournissent. Dans le Nord-Est de l'Afrique on l'effectue en novembre. La gomme coule en gouttes petites et sèche ; elle se forme pendant la saison des pluies, entre juillet et octobre, et arrive à la suite des vents chauds de l'Orient qui font se fendre les tissus de l'écorce des arbres. La récolte se fait à la main par les naturels, au-dessus du tronc ; on recueille alors la gomme qui a coulé en l'arrachant avec un ciseau ou l'enlevant à la cuiller. Depuis les périodes les plus reculées on s'est contenté de la gomme qui voulait bien s'écouler. Récemment on a adopté un système d'entailles et de perforations donnant une récolte plus rationnelle et plus régulière. Dans le Somaliland on fait une entaille et serre l'arbre au-dessous avec un lien d'écorce. La récolte dure d'avril à septembre et cette gomme arrive, empaquetée dans des peaux de chèvres, sous le nom de Sumgh, à la côte. Les naturels la trient en bonnes variétés : *Wordi* (petits grains), *Adad* (gros grains) et en *Djerjun* (mauvaise qualité) et *Lerler* (médiocre).

Au Sénégal se trouvent les territoires les plus étendus contenant des arbres à gomme, dans les oasis de Sabel el Tatacla et El Hiebar ; le premier donne la gomme la plus estimée, le second la gomme grise et rouge. Les arbres sont rarement hauts de plus de 10 mètres. En novembre, on déchire l'écorce des arbres, la gomme s'écoule alors, coule sur l'écorce, descend et durcit ; on la recueille, la met dans des sacs en peaux de bœufs et l'envoie à Galam.

En général les gommes sont seulement triées mécaniquement dans le commerce et sont utilisées suivant leur désignation d'origine ; dans le commerce allemand on rencontre encore des appellations comme : *electissimum vel albissimum, electum, flavum in granis*. Ces vieilles rubriques pharmaceutiques sont encore en usage quoique l'emploi de la gomme arabique ait surpassé de beaucoup la consommation que l'on pouvait en faire en pharmacie.

Comme les gommes blanches et claires étaient hautement appréciées on a tenté de blanchir les variétés foncées. Ainsi Picciotto, en 1848, a pris un brevet anglais pour un traitement de la gomme arabique par l'acide sulfureux. Après traitement, l'excès d'anhydride sulfureux était chassé par la chaleur (ou bien entraîné par condensation dans un récipient froid). Le résidu de gaz sulfureux était chassé par du carbonate de baryte ou de chaux, on filtrait et concentrait le filtrat.

Le même inventeur se sert, d'après un brevet anglais de 1866, d'alumine fraîchement précipitée pour blanchir et éclaircir les solutions de gomme. Le réactif, une fois ajouté, entraîne les matières colorantes et les impuretés qui se déposent au fond du vase et par filtration on arrive à une liqueur claire.

Ces deux procédés ont deux inconvénients. Pour pouvoir filtrer des solutions de gomme — même en employant le filtre-presse — il faut opérer en liqueur étendue et assez étendue pour que des bouchagers ne se produisent pas. Avec des liqueurs concentrées, il y a dépôt de matières gluantes obturant le filtes et rendant la filtration impossible.

L'évaporation des liqueurs doit être très lente à cause du moussage ; elle exige beaucoup de combustible et dans les résidus, notamment dans le dépôt d'alumine, il reste une quantité notable de gomme qui est absolument perdue. Par contre, on a remarqué, au moins pour les variétés foncées, que l'exposition au soleil prolongée amenait un éclaircissement des produits de telle sorte que ceux-ci peuvent être employés sans inconvénients.

Par suite de ses remarquables propriétés adhésives, de son haut prix, au moins jusqu'à il y a peu de temps, et aussi de la rareté des bonnes variétés [4], il est clair que l'on a cherché des succédanés,

---

(1) *Pharmaceutische Chemie*, 2e Auflage **1888**. Schaer.— *Bericht. V Internationaler Kongresses für ang. chem.*, IV, 45.

(2) *Inaugural-Dissertation*. Uber physik-chem. Eigenschaften des chloral-hydrats. Strasbourg, **1898**.

(3) *Rohstoffe*, **1900**, I, 59.

(4) A la suite des troubles dans le Soudan, l'Abyssinie, le Somaliland et les autres pays produisant les gommes, les exportations, quand elles n'étaient pas tout à fait nulles, ont été très restreintes et insuffisantes. La gomme du Sénégal n'a pas été considérée — dans beaucoup de cas et sans raison — comme équivalente à la bonne gomme arabique ; elle ne pouvait du reste suffire comme quantité de sorte que la gomme de Kordofan s'est maintenue ainsi que les produits fabriqués. longtemps au prix de 80 à 90 marks les 100 kilogrammes Récemment, les relations avec l'Afrique ont été régularisées. Comme des récoltes ont été faites avec soin, que d'autre part, l'ouverture du chemin de fer de Bagdad a donné une voie d'écoulement pour de nouveaux centres de

aussi dans le commerce a-t-on trouvé des falsifications nombreuses, faites soit par mélange de gommes de qualité inférieure ou défectueuse, soit par addition de succédanés. Il est donc important, tant pour la vente que pour l'emploi, d'essayer les gommes ; l'essai se fait à trois points de vue : chimique, physique ou technique.

L'essai est fait tout d'abord au microscope : on aperçoit au milieu des impuretés des débris de bois et d'écorces variant avec la provenance [1], puis les matières falsifiantes se distinguent (de la dextrine généralement), enfin dans la gomme frelatée les fissures font défaut dans la masse et à la surface. Vient-on à dissoudre une prise d'essai dans l'eau froide, il doit se former une solution opaline faible, épaisse et presque claire qui n'est ni filandreuse, ni gélatineuse. Les solutions pas trop concentrées écument quand on les chauffe ou les agite fortement, ce qui n'a pas lieu avec la dextrine. Une addition de ce dernier corps se reconnaît surtout à l'odeur, mais la fabrication de la dextrine a fait de tels progrès que l'on a dans le commerce des dextrines sans odeur et que chaque fabricant de succédanés de la gomme rend ses produits inodores à l'aide de la parfumerie, aussi cet essai est-il insuffisant et le mieux est-il de rechercher la dextrine avec le procédé de Fehling en la chauffant avec une solution alcaline de tartrate de cuivre.

Les dextrines du commerce contiennent constamment du sucre ; une notable réduction de l'oxydule de cuivre est, en même temps, une preuve de la falsification de la dextrine. Comme falsifiant principal, on se sert de gomme de Bdelium [2] ; cette gomme colle aux dents quand on la mâche, en outre, elle dégage de l'ammoniaque quand on la chauffe dans un petit tube, ou la soumet à la distillation sèche

Les solutions de gomme pures donnent un précipité gélatineux avec le chlorure ferrique ; en dissolvant une prise d'essai dans deux fois son poids d'eau et ajoutant 5 à 8 gouttes de solution concentrée de perchlorure de fer, la liqueur se gélatinise si elle contient de l'arabine en proportion notable. Y-a-t-il de la dextrine en présence, l'agitation avec l'eau fait naître un trouble ; avec de la gomme pure, la masse gélatineuse ne se trouble pas. S'agit-il d'examiner des fragments solides, on en introduit quelques-uns dans un verre de Bohême et on les recouvre de solution de perchlorure de fer (préparée en étendant de son volume une solution de D, 1,480-1,484) de manière à couvrir le fond du vase. Au bout d'une minute, les fragments adhèrent fortement au fond, alors que la dextrine reste libre ; de cette manière on arrive à estimer grossièrement la grandeur de l'addition de dextrine. Un autre réactif de la dextrine est la solution azotique de molybdate d'ammonium qu'elle colore en bleu ou en vert. L'acétate de plomb précipite l'arabinose et par suite la dextrine. D'après Hages, on peut opérer ainsi : 15 gouttes d'une solution de chlorure ferrique officinal sont mélangées avec 15 gouttes de ferricyanure de potassium, 5 gouttes d'acide chlorhydrique de D 1,165 et 60 centimètres cubes d'eau. On mêle 3 centimètres cubes de ce mélange et 6 centimètres cubes de solution de gomme à 20 % : avec la gomme pure, on a une solution claire qui reste inaltérée pendant 8 à 10 heures alors qu'avec la dextrine, il se forme du bleu plus ou moins rapidement.

Les colorations de la gomme avec les différents phénols en solution acide ont été aussi essayées.

Pour différencier la gomme et la colle on se sert d'acide tannique ou de tanin ; la dernière de ces substances est seule précipitée.

Il peut s'agir aussi de voir si l'on est en présence d'une gomme arabique ou d'une gomme du Sénégal, ou bien encore d'un mélange des deux. Dans ce cas, il faut remarquer que le premier de ces corps se compose de morceaux de la grosseur d'une lentille ou d'une noix, transparents, ronds ou vermiculés, remplis de cavités contenant de l'air. Ces deux sortes de gommes sont presque complètement solubles dans l'eau, laissant peu d'impuretés telles que du bois, de l'écorce, du sable. Additionne-t-on la solution aqueuse de potasse et de quelques gouttes de sulfate de cuivre, on obtient un précipité bleu. attribuable à la gomme arabique, qui se rassemble et monte à la surface, alors que la gomme du Sénégal — et ceci est peu prononcé avec elle — donne des petits flocons se répartissant dans la liqueur. Les précipités se dissolvent à peine en chauffant et il n'y a pas de réduction, même en prolongeant l'action de la chaleur [3]. En chauffant de la gomme arabique longtemps avec une solution étendue de soude ou de potasse, le liquide prend une coloration jaune ambré (ceci a lieu aussi avec la dextrine) alors que la gomme du Sénégal n'est pas colorée dans ces conditions.

Un mode de détermination de la valeur de la gomme arabique se trouve dans un travail étendu de O. Fromm [4], exécuté au laboratoire de l'imprimerie impériale et entrepris pour arriver à comparer les diverses sortes de gommes commerciales. Fromm est parti dans ses recherches, d'une solution de gomme ayant une densité de 1,035 à 15° et dont la teneur est de près de 10 %, gomme séchée à l'air ou bien renfermant exactement 8,49 % en moyenne de matière sèche. La liqueur est filtrée à travers de la mousseline, puis sur de la ouate sur laquelle, à côté des impuretés, restent encore des portions gélatineuses. Le résidu laissé sur le filtre est arrosé d'eau au-dessus d'une éprouvette graduée et abandonné au repos. Au bout de quelque temps, on lit le volume du dépôt insoluble formé. On détermine alors la viscosité, l'acidité, le pouvoir rotatoire, l'action des réactifs et l'adhérence.

---

production dans lesquels de grosses réserves étaient accumulées, des quantités si considérables de gomme de Kordofan ont été apportées, que le prix est tombé à Hambourg à 42 marks les 100 kilogrammes. C'est là un prix avec lequel (en tenant compte de la puissance adhésive) l'emploi des succédanés amidonnés semble éliminé car l'amidon de pomme de terre coûte 27 à 28 marks et la dextrine 36 marks et au-dessus.

(1) Les bois de la gomme arabique sont rouges, ceux de la gomme du Sénégal noirs (Lunge. — *Untersuchungs methoden.*, 17 auf. II, 439.

(2) Cette gomme, qui colle à peine, est le produit le plus employé pour falsifier la gomme arabique.

(3) La dextrine dans les mêmes conditions donne avec le sulfate de cuivre un précipité bleuté qui — à la chaleur et non au froid — se dissout en bleu et est réduit en prolongeant la chauffe.

(4) *Zeits, analyt. Chem.*, XL, 1901, 143.

La *viscosité* se détermine au viscosimètre d'Engler à 20°, l'eau prise comme unité. Elle varie de 1,3 à 2,8 et reste en moyenne voisine de 2.

L'acidité demande un titrage que l'on fait à la phtaléine avec un alcali normal à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{20}$. Comme degré d'acidité on prend le nombre de centimètres cubes employés pour saturer 50 centimètres cubes [1] et comme moyenne on trouve 2,1. En maintenant la liqueur en vase ouvert et chauffant, le degré d'acidité s'élève.

Pour obtenir le *pouvoir rotatoire* on prend un tube de 1 décimètre et l'on note les nombres directement trouvés. Dans la plupart des cas, la rotation est négative allant jusqu'à — 3°, mais ordinairement elle est comprise entre — 2° et — 3° (donc α_D = — 23° à — 24°). Rarement elle est positive.

Toutes les sortes de gomme normales sont coagulées et précipitées par les solutions étendues d'acétate de plomb et donnent avec la liqueur de Fehling une faible réduction.

Pour obtenir le pouvoir adhésif, Dalèn [2] a indiqué un processus. Après avoir imbibé de colle un papier buvard de solidité connue, on sèche ce papier et l'on détermine de nouveau sa résistance. L'augmentation trouvée donne la grandeur du pouvoir adhésif.

A l'imprimerie impériale on emploie cette méthode en opérant sur des bandes de papier de 18 centimètres de longueur et 15 millimètres de largeur. On commence par couper des morceaux de papier à des dimensions supérieures (10 × 30 centimètres) que l'on encolle. Pour cela la solution de colle est versée sur une glace de verre posée horizontalement, recouverte de la feuille de papier buvard à imbiber, puis après imbibition d'un côté on enlève l'excédent de gomme en faisant passer la feuille sur une lame de verre à arête vive. On passe le papier dans une étuve jusqu'à une humidité moyenne de 65 %, et enfin les bandes à essayer sont découpées et immédiatement soumises à l'épreuve après leur sortie de l'étuve avec l'appareil de Schopper.

Les bandes gommées montrent ainsi une augmentation de solidité qui peut aller au double de la valeur trouvée. Pour le calcul on soustrait de la valeur moyenne de la résistance des bandes gommées celle du papier lui même, après on détermine la quantité de gomme, prise en moyenne par une bande de 15 millimètres de large et 18 centimètres de long. Une fois cette augmentation de résistance à la rupture et le poids de colle absorbée connus, on calcule facilement la longueur de rupture qu'une semblable bande doit posséder quand son poids doit être égal à cet accroissement.

Fromm a fait à ce sujet quelques observations : Les nombres ainsi calculés ont l'importance des chiffres de rupture, mais ils ne correspondent pas aux longueurs de rupture, c'est-à-dire aux nombres indiquant quelle longueur doit avoir une bande pour se rompre sous son propre poids. Ces nombres se rapportent à deux forces qui viennent en jeu par suite de l'emploi de l'agglomérant : la cohésion des particules d'adhésif l'une sur l'autre et l'adhésion à la substance enduite de colle.

Les longueurs calculées de cette manière sont données en kilomètres ; en comparaison des longueurs de rupture, elles sont très élevées et varient suivant la qualité de la gomme entre 9 et 15 kilomètres.

Fromm arrive à conclure de ses recherches que l'on peut arriver à délimiter par des nombres les aptitudes et qualités d'une gomme de forte adhérence. La solution de cette substance doit avoir un poids spécifique de 1,035 à 20°, sa viscosité doit être d'au moins 2 et dans un tube de 10 centimètres on doit observer une rotation négative d'au moins 2°30'. Pour leur saturation 10 centimètres cubes de la solution doivent employer 2,1 c. c. de solution alcali décinormale. Avec l'acétate de plomb on doit coaguler la solution ; cette dernière ne doit pas notablement réduire une solution de sulfate de cuivre.

Comme adhésifs, les gommes sont utilisées presque uniquement au collage du papier, principalement pour les timbres poste, les enveloppes, les étiquettes, et à la maison ; ceci tant que l'on n'aura pas trouvé de succédanés. Le meilleur est de préparer des solutions à 19°-21° B. ; elles suffisent, par leur adhésion, leur résistance, aux exigences usuelles. Pour coller il faut employer juste autant de colle Qu'il est nécessaire. Ainsi les timbres poste suisses sont surchargés de colle aussi restent-ils longtemps sans adhérer après collage ; ils glissent. Quand on opère sur des surfaces polies comme du verre, du métal, il est préférable pour obtenir une bonne adhérence de substituer à la gomme une bonne colle animale. La colle animale contracte avec ces corps une plus grande adhérence que la gomme et, une fois qu'elle est sèche, elle se laisse moins facilement dissoudre par l'eau froide. Cette matière est à recommander pour les enveloppes dont on veut rendre difficile l'ouverture illicite. Une addition de 3 à 10 % de colle suffit.

Afin de rendre les solutions de gomme plus résistantes et plus tenaces, on ajoute aussi du borax. On obvie à la tendance de la colle à s'infiltrer en l'additionnant d'un peu de sulfate d'aluminium ou d'alun. Ce mélange est souvent désigné dans le commerce par « colle végélale ». L'azotate de calcium a servi dans le même but,

Il est à remarquer que lorsque la gomme est absolument sèche, le pouvoir adhésif se relâche et qu'il se produit une séparation facile dans les surfaces collées.

L'amidon.

Malgré ses propriétés idéales comme matière adhésive, l'emploi de la gomme arabique a des inconvénients, dont le premier est que la matière ne peut être obtenue dans nos pays, alors celui qui la consomme est obligé de recourir à l'importation.

Les importations en Europe ne sont pas faites toujours de manière à nous satisfaire, elles sont influencées

(1) *Zeits. analyt. Chem.*, XL, **1901**, 408.
(2) *Mitteilungen. a. d. Koniglichen. techn. Versuchsanstalten*, **1894**, 149.

parfois par les troubles ou les guerres qui désolent les contrées productrices. Il s'en suit que les envois ne sont pas toujours identiques et que le prix, surtout pour les bonnes marques, subit des oscillations. Les centres producteurs sont éloignés les uns des autres. Les récoltes sont faites par des indigènes et les gommes ne subissent que des traitements préliminaires grossiers, dans lesquels les considérations de désinfection ne trouvent pas place. Qnand on réfléchit à l'usage que l'on fait des étiquettes, des timbres etc., on voit que l'on s'expose à la transmission de maladies diverses.

Parmi les matières employables en place de la gomme, il faut citer l'amidon. Toutes les tentatives faites pour remplacer la gomme n'ont pas abouti à la découverte d'un produit remplissant les conditions voulues. S'il en était ainsi, que de millions sortis du pays resteraient dans les frontières.

L'amidon est en grande partie retiré des pommes de terre et les espèces les plus farineuses, comme celles qui proviennent des terrains sablonneux, sont les meilleures pour sa préparation. C'est cette partie du sol, incapable par suite de ses médiocres qualités de porter des grains, qui trouve un bon emploi pour sa production et acquiert ainsi un certain prix. Si l'on réfléchit que 100 kilogrammes d'amidon exigent 800 kilogrammes de pommes de terre, il devient clair que pour cette fabrication on va consommer des millions de quintaux sans que cela porte préjudice à la consommation.

L'amidon fut employé par les Grecs et les Romains et il semble que sa fabrication était la même jadis qu'aujourd'hui. On l'appelle τὸ ἄμυλον, dérivé de ἄμυλος non broyé (Dioscorides). Naturellement on le produisait exclusivement à l'aide du froment et, d'après Pline, c'est aux habitants de Chio que revient la découverte du procédé de préparation. De nos jours Amylum est encore employé pour *Amidon* (1).

L'amidon appartient à un groupe de corps très répandus dans le règne végétal. On le trouve non seulement dans toutes les plantes mais aussi dans toutes les parties des plantes : les racines, les tiges, le bois, l'écorce, les feuilles, les fleurs, les fruits, les semences. Il est principalement contenu dans les cellules du parenchyme d'où après la croissance il atteint les parties vertes. Les grains d'amidon, vus au microscope, sont formés de corpuscules en couches, autrement dit, formés de un ou plusieurs noyaux enveloppés par la masse. Ce noyau visible est parfois creux. L'épaisseur des couches croît du centre au pourtour et la teneur en eau croît de l'extérieur à l'intérieur. Séché, l'amidon paraît blanc, brillant, étincelant quand on expose sa poudre au soleil ; il craque entre les dents. Une fois mouillé, l'amidon se laisse agglomérer mais il perd cette propriété quand on le lave successivement avec de l'eau froide, de l'alcool et de l'éther. A l'état pur il est sans odeur, sans saveur, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans une solution aqueuse d'hydrate de chloral. Son poids spécifique est de 1,53. Sous le microscope, l'amidon est biréfringent.

La composition chimique de l'amidon est $(C^6H^{10}O^5)^n$; dans cette formule n est au moins égal à 4 (Tollens). D'après Brown et Héron (2), la formule vraisemblable de l'amidon soluble serait 10 $(C^{12}H^{20}O^{10})$ soit $C^{120}H^{200}O^{100}$

La grosseur des grains d'amidon n'est pas la même dans les différentes sortes de plantes ; elle oscille d'après Fritzsche entre 0,073 et 0,00366 mm., d'après Payen entre 0,5 et 0,0054 mm. Les plus petits diamètres se rencontrent dans le *Cheropodium Quinoa*, 0,001 à 0,002 mm. les plus gros dans les pommes de terre 0,1 à 0,185 mm.

En laissant de côté la grosseur, les grains de poudre d'amidon varient de forme et de structure, de sorte qu'un examen microscopique peut suffire pour déterminer la provenance d'un amidon. Chimiquement toutes les variétés sont identiques quoiqu'elles montrent pour l'emploi dans l'industrie des différences et des propriétés particulières.

A l'état sec, l'amidon (du moins les qualités commerciales courantes) contient encore 18 % d'eau dont la moitié part dans le vide et l'autre moitié à 120°. Absolument sec, il forme une poudre mobile, absorbant l'humidité atmosphérique (jusqu'à 10 %) et qui, par une longue exposition, peut absorber dans l'air sec 18 % et dans l'air humide 35,7 %. En laissant égoutter l'amidon humide tel qu'on l'obtient dans la fabrication, il retient 45,45 % d'eau, c'est l'amidon *cru*. En répandant de l'amidon sur une plaque chaude, à 100°, on n'observe point de modification quand il ne renferme que 18 % d'eau, mais s'il en contient 35,7 %, il semble fondre et s'agglutine. Un semblable amidon ne se laisse plus tamiser, on peut alors l'agglomérer avec les mains. Vient-on à projeter de l'amidon cru sur une plaque chauffée à 140-150°, il gonfle brusquement.

L'amidon industriel donne 0,6 % de cendres et a une réaction acide ou alcaline, suivant son mode de fabrication.

La fabrication de l'amidon, en laissant de côté les modes opératoires et les appareils, est très simple au fond. Les matières premières sont :

Pomme de terre avec une teneur moyenne de			16,5 %
Froment	»	»	68,7 »
Maïs	»	»	77,77 »
Riz	»	»	82,3 »

Les pommes de terres sont finement divisées avec une machine appropriée et passées sur un tamis en lavant : les impuretés, la pulpe etc. restent sur le crible tandis que l'amidon s'écoule à l'état de lait. Il se dépose ensuite, alors on le débarrasse de l'eau en excès par filtration et essorage, c'est l'amidon cru. En le séchant on a l'amidon de pomme de terre, l'*amidon*.

Le froment et le maïs sont d'abord mouillés d'eau, écrasés entre deux cylindres, broyés et abandonnés à eux-mêmes jusqu'à ce que par suite de fermentation la matière collante soit entrée en solution ; l'amidon est alors enlevé et lavé.

(1) En Allemagne.
(2) *Ann. Chem.*, CLXXXXIX, 242.

Le riz subit un traitement analogue ; la masse gluante est ensuite traitée par de la soude en solution à 1/3 ou 1/5 % et l'amidon est lavé. L'addition de soude caustique demande des précautions pour éviter de liquéfier les grains d'amidon.

Comme l'amidon, par suite de sa densité élevée, tombe rapidement au fond du vase, les impuretés présentes flottent à la surface. On les enlève avec une râclette, en faisant attention à empêcher l'entraînement, une certaine quantité d'amidon passe néanmoins, que l'on vend meilleur marché que l'amidon pur mais qui peut le remplacer dans beaucoup d'emplois.

L'amidon industriel est surtout coloré en jaune ; pour lui donner un aspect blanc pur on le colore avec de l'outre-mer. Remarquons de suite que Maizena, Mondamine, Maizemine sont des désignations commerciales de l'amidon de riz.

L'amidon est un corps capable de produire des réactions l'amenant facilement en d'autres combinaisons ou formes qui ont trouvé un emploi technique. Comme la matière première est facile à avoir, beaucoup de travaux ont été faits sur l'amidon et ses produits de transformation et l'on peut se ranger à l'avis de Tollens disant que peu de transformations ont été étudiées comme celles de l'amidon pour que l'on y trouve aussi peu de netteté dans les réactions. Cette observation est encore vraie quand on jette un coup d'œil sur les recherches effectuées récemment. On sait maintenant qu'il y a une progression : amidon — amidon soluble — dextrine — maltose — sucre. De ceux-ci nous avons à considérer comme matières adhésives : l'amidon même en forme d'empois, l'amidon soluble et la dextrine, chacune d'entre elles étant utilisée seule ou en mélange avec les autres.

En remuant de l'amidon avec de l'eau froide (12 à 15 fois son poids), on forme un lait dans lequel on n'observe aucune action. Si l'on chauffe, vers 50°, les grains gonflent, s'agglomèrent en donnant l'empois, masse homogène et gélatineuse, plus ou moins épaisse suivant la teneur en eau. La température à laquelle commence la formation de l'empois varie avec les divers amidons, voici d'après Lippmann le point de départ avec divers amidons :

Seigle	50° — 55°
Froment	65° — 67°,5
Chataigne	56°,2 — 58°,7
Pommes de terre	58°,7 — 62°,5
Riz	58°,7 — 61°,2
Maïs	55° — 62°,5

Pour obtenir un empois de bon emploi, on agite la poudre d'amidon avec de l'eau froide, on forme un lait et le coule en fin filet dans l'eau chaude. On chauffe ensuite en remuant.

On remue jusqu'au refroidissement afin d'éviter la production de grumeaux et la formation d'une masse gélatineuse s'étalant mal.

L'empois d'amidon n'est pas une solution d'amidon, l'amidon se trouve seulement en très grande division. Vient-on à étaler une couche d'empois d'amidon sur une matière poreuse, de la terre cuite par exemple, l'eau est absorbée et l'amidon reste à l'état de masse cornée, susceptible de former à nouveau de l'empois. Par la gelée, l'empois perd complètement son pouvoir adhésif : le dégel laisse se séparer une masse élastique qui, filtrée, pressée et séchée, se pulvérise facilement et ne donne plus avec l'eau d'empois. On l'utilise alors comme poudre ou support pour des baumes.

L'empois a une grande tendance à devenir acide, pour remédier à cela on ajoute un désinfectant, principalement de l'acide phénique, de l'acide salicylique ou bien de la formaldéhyde, de l'acide borique.

Comme agglomérant, l'empois est utilisé dans certains cas : par les tapissiers, par les photographes pour le collage des épreuves, par les cartonniers, par les cordonniers et les peaussiers. Sa force adhésive est relativement bonne et comme l'empois après dessiccation est devenu insoluble dans l'eau froide, on peut s'en servir pour les objets exposés à l'humidité, naturellement lorsqu'on peut les soustraire à la moisissure ou à la décomposition.

Pour augmenter le pouvoir adhésif on dissout dans l'eau chaude qui doit servir à faire l'empois un peu de colle forte. On empêche l'empois d'éclater par la dessiccation en lui ajoutant un peu d'essence de térébenthine grasse. On diminue sa viscosité en lui incorporant du savon neutre résineux ou bien une solution de colophane dans la soude. Cette addition permet aussi dans la tapisserie d'économiser le lavage.

Pour faire l'essai d'un amidon au point de vue de sa valeur pour préparer l'empois, on en fait cuire 3 grammes avec 100 centimètres cubes d'eau au bain-marie et après refroidissement on plonge un disque de verre de 2,5 c. de diamètre dans l'empois ; plus la descente est lente, meilleur est l'empois. Il va de soi que l'on ne doit employer pour des essais comparatifs que le même verre ou une plaque identique.

W. Thompson (1) se sert du procédé suivant : dans un vase cylindrique muni d'un agitateur on introduit de l'amidon avec 6 fois son poids d'eau et l'on met au bain-marie pendant 5 minutes en agitant. Après refroidissement on fait tomber une aiguille de fer de 250 millimètres de long et 6 millimètres d'épaisseur pointue aux deux extrémités, puis l'on observe sa descente. On répète chaque fois chaque essai et de la moyenne des déterminations on tire la valeur de l'amidon.

Un empois préparé avec du seigle a plus de pouvoir adhésif que celui préparé avec de l'amidon.

Les réactifs chimiques modifient l'amidon et amènent la formation de produits qui ont servi souvent comme succédanés de la gomme arabique. Il y a à tenir compte des influences de l'eau, des sels, des alcalis, des acides et de la diastase.

En chauffant de l'amidon avec de l'eau à 130° on provoque sa dissolution et, dans le cas où un acide

(1) *Dinglers polyt. Journal* CCLXI, **1886**, 88.

libre se trouve présent dans les grains d'amidon, il y a formation de dextrine et de sucre [1]. Arthur Meyer trouva que l'empois d'amidon chauffé sous pression à 110° commençait à devenir clair, qu'à 138° il formait une solution claire non opalisée, pas encore décomposée vers 145° et prenant une coloration jaune vers 160°. Au refroidissement, l'empois se sépare en petites gouttelettes visqueuses.

En 1856, Béchamp trouva que le chlorure de zinc en solution liquéfiait l'amidon à la température ordinaire et qu'en chauffant la masse devenait tout à fait liquide. Presque en même temps Pair faisait une observation analogue. Flückiger utilisa le chlorure de calcium en 1861. Kapsch parle en 1862 de l'action liquéfiante de tous les sels haloïdes ; Meusel a spécialement étudié ce point et a trouvé que les solutions de sulfocyanures, de tartrate de potassium, d'acétate de sodium, possédaient la même propriété. En ce qui concerne le chlorure de calcium il a vu que l'action se produisait avec une solution à 30 % mais qu'à plus haute concentration il n'y avait plus de transformation à froid.

L'azotate de calcium agit d'une manière particulièrement remarquable. En versant une solution d'amidon à 2 % dans une partie d'azotate de calcium dissous dans 1,4 p. d'eau, la solution obtenue paraît presque homogène et se laisse filtrer facilement.

Pour les usages techniques on a recours principalement au chlorure de calcium et au chlorure de magnésium, mais on ne se contente pas de faire agir à froid ces sels, on chauffe de manière à obtenir une préparation absolument homogène. En général on dissout d'abord le chlorure dans l'eau froide et l'on introduit après l'amidon en remuant ; une fois qu'il s'est formé un lait consistant, on chauffe sans arrêter de remuer jusqu'à ce que l'amidon soit cuit. Une fois qu'il s'est formé une solution liquide à chaud et bien régulière, on abandonne au refroidissement. Les produits ainsi préparés sont ou gélatineux ou à consistance de cire, ils se laissent étendre d'eau et ont après cette addition un fort pouvoir adhésif.

Les combinaisons à base de magnésium ainsi obtenues sont les constituants essentiels de presque tous les apprêts pour le coton, le lin et les tissus mêlés. Les solutions d'amidon dans les chlorures de calcium ont en outre un emploi dans la fabrication des cornets et le collage des sacs de pergamine [2] ; elles collent suffisamment sans traverser. Dans l'administration des postes allemandes on se sert aussi de produits au chlorure de calcium pour coller les étiquettes sur les paquets.

La colle d'amidon préparée avec de l'amidon et une solution étendue de soude ou de potasse a les mêmes emplois. C'est un produit bon marché qui, une fois sec, résiste encore bien aux intempéries et que l'on utilise pour coller les étiquettes exposées à l'air libre comme celles des wagons, des gros fûts de ciment, etc. On en tire parti aussi pour peindre à la colle mais pour ceci on part du seigle au lieu de l'amidon parceque cette matière augmente le pouvoir adhésif. Il est bon de rappeler, d'autre part, que l'alcalinité pouvant modifier ou détruire certains colorants, son emploi ne se trouve donc pas indiqué pour tout [3]. Ce produit constitue pourtant un acte de fabrication important que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de : *colle nouvelle, collodine, colle à froid, grosoline, grosokol, apparatine, arabil, colle universelle, colle du Japon, colle hydrofuge*, etc.

Les fabriques considèrent le procédé de préparation comme un secret. La fabrication repose sur l'observation que l'amidon au contact d'une solution alcaline à 2 % se transforme à froid en un empois épais et transparent. Pour son obtention on lave par décantation l'amidon dans l'eau froide et on y ajoute de la lessive de soude ou de potasse à 40° B de manière à ce que la composition renferme 2 à 3 % d'alcali NaOH ou KOH. Il faut une agitation puissante pour éviter les grumeaux et l'on doit la prolonger de manière à ce que le tout soit transformé en une gelée homogène qui se laisse facilement étendre d'eau froide.

En chauffant cette gelée alcaline pendant 2 heures il se produit une solution claire comme de l'eau d'amidon soluble qui, une fois refroidie, ne forme plus d'empois. En essayant avec précaution de la neutraliser, la liqueur reste claire quelques jours puis, l'amidon se dépose pendant que la liqueur se trouble. En chauffant, on reforme une solution claire. Si la solution alcaline est neutralisée, elle se trouble au bout de quelque temps et la puissance adhésive disparaît.

En précipitant les colles alcalines par l'alcool, décantant, redissolvant le précipité dans un peu d'eau et précipitant à nouveau par l'alcool, on obtiendra un corps blanc $C^{24}H^{39}O^{20}K$ ou $C^{24}H^{39}O^{20}Na$, d'où Tollens a déduit que l'amidon devait renfermer au moins 24 atomes C [4].

Amidon soluble.

En laissant agir les acides sur l'amidon on peut réaliser, dans des conditions appropriées, une transformation complète et aller de l'amidon soluble à la dextrine, au maltose et jusqu'au dextrose. Le produit obtenu est l'amidon soluble : celui-ci extérieurement ressemble au produit initial dont il a la composition, mais il ne donne plus d'empois et se dissout dans l'eau chaude en fournissant une liqueur claire.

Il se colore avec l'iode et laisse précipiter une matière pulvérulente par refroidissement, comme l'amidon. Comme matière adhésive il n'a jusqu'ici trouvé que peu d'emplois, tout au plus sous la même forme d'empois. Mais comme son emploi dans les apprêts et que les quantités fabriquées vont en augmentant, on devra sous peu le trouver dans le commerce.

(1) Soxhlet. — *Centralblatt für Agriculturchemie*, **1881**, 554.
(2) Matière analogue au papier *pergament* qui sert à empaqueter les victuailles, les cigares, etc.
(3) Par suite de son alcalinité, cette préparation n'est pas bonne pour l'apprêt des étoffes renfermant de la laine ou de la soie, car ces tissus, comme on le sait, sont fortement attaqués. Dans des publications spéciales on a écrit pourtant qu'elle était employée à cet usage. L'auteur connaît des accidents coûteux arrivés à la suite de cela, et que le producteur a dû supporter.
(4) Pfeiffer et Tollens. — *Ann. Chem.*, CCX, 288.

L'amidon soluble se produit aux dépens de l'amidon ordinaire par une courte action à froid des acides concentrés ou un traitement prolongé à chaud par les acides étendus. Siemens et Halske l'ont obtenu en traitant l'amidon par le chlore et l'ozone. Le traitement par le chlore, qu'il soit à l'état naissant ou à l'état moléculaire, s'opère de différentes manières protégées par des brevets : Otto N. Witt et Siemens et Halske (1), (procédé travaillant bien) ; Siemens et Halske (2), action de l'eau régale ou d'un acide et du chlore ; Hermann Kindscher (3), (chlore gazeux et chauffage à 100°).

Fried-Fol (4) mélange de l'amidon séché à l'air avec des acides solides, comme les acides oxalique, tartrique, et chauffe à 80° jusqu'à ce qu'une prise d'essai soit soluble dans l'eau chaude. Les persulfates (5) ont été encore préconisés ainsi que les acides organiques liquides (6) (formique et acétique) qui, ayant agi à 115°, sont récupérés par distillation.

On a aussi cité le procédé de Bellmas (7) d'après lequel l'amidon est traité avec 1 à 3 % d'acides sulfurique, chlorhydrique ou azotique vers 50-55°,5 et celui de J. Kantarowitz et M. Neustadt (8) dans lequel on neutralise la solution alcaline citée plus haut, précipite avec le sulfate de magnésium et lave à l'eau. Les inventeurs indiquent que le pouvoir collant de cette solution aqueuse chaude à 10 % est presque aussi grand que celui de la colle animale.

L'extension que cette découverte a pu prendre n'est pas facile à établir.

Dextrine.

Quand l'action des acides est poussée plus loin, il se forme de la dextrine que, du reste, on peut obtenir à partir de l'amidon par une autre voie (9).

La dextrine a une composition identique à celle de l'amidon, sa constitution n'est également pas connue. Elle fut découverte en 1810 par Bouillon-Lagrange et presqu'en même temps par Vauquelin ; ils grillaient l'amidon. Ce mode opératoire se faisait au début dans des marmites de fer ou des tambours, plus tard on travailla sur de la tôle chauffée au four (Dingler 1820). Payen montra en 1834 que la température la plus favorable était 200-210°. La désignation de dextrine provient de Biot et Persoz qui employèrent ce nom à la suite de la rotation énergique à droite que ce corps montrait en lumière polarisée. Le nom a été conservé. A peu d'exceptions près, la préparation industrielle de la dextrine se fait par grillage de l'amidon après que celui-ci a subi un traitement préparatoire consistant en humidification de l'amidon par de l'eau acidifiée par les acides azotique ou chlorhydrique et dessiccation à température modérée. Suivant que l'on veut obtenir de la dextrine blanche ou jaune on opère à 122° ou 220°. La dextrine est préparée en quantités considérables.

Nos connaissances sur la dextrine, au point de vue chimique, sont très restreintes ; nous ne connaissons que sa composition centésimale. Nous savons encore qu'elle est dextrogyre et qu'elle n'est plus de l'*amidon* sans être encore du *sucre*. D'après leur coloration ou leur non-coloration avec l'iode et leur polarisation, on a établi toute une série de dextrines.

On distingue : l'amylodextrine, l'érythrodextrine et l'achroodextrine. Ce sont des mélanges de divers corps, très voisins par leurs propriétés, dont la composition chimique n'a pas encore été éclaircie. La réaction avec l'iode diffère suivant les dextrines, passant du bleu violet aux rouge et brun, parfois incolore ; la rotation va de 209° à 156°. Les amylodextrines à réaction violette avec l'iode et forte rotation sont très difficilement solubles dans l'eau, les achroodextrines très facilement. Ces dextrines différentes n'ont été obtenues que dans les laboratoires de science pure par de pénibles précipitations fractionnées. Dans l'industrie on ne fait que deux variétés : la dextrine blanche et la dextrine jaune.

La première est soluble dans l'eau chaude, elle s'en sépare par refroidissement et montre au point de vue chimique toutes les propriétés des amidons dont elle renferme une quantité non négligeable. Elle possède un grand pouvoir adhésif mais son emploi pour faire de la colle est limité et incommode par suite de son insolubilité dans l'eau froide.

La dextrine jaune est très facilement soluble dans l'eau, cependant elle ne colle pas bien. Elle n'a pas d'action sur l'iode et son pouvoir rotatoire est relativement moindre. Elle appartient donc aux achroodextrines.

Toutes les dextrines du commerce ont le désavantage d'avoir une odeur peu agréable et un mauvais goût ; on ne peut donc les employer pour coller les objets avec la salive. En outre leurs solutions se corrompent vite ou fermentent en perdant toute qualité adhésive.

En dehors du grillage on peut obtenir les dextrines à l'aide des acides, mais les produits sont d'une qualité inférieure parce qu'il est impossible d'arrêter la réaction sans production de sucre. Du reste, on trouve cette opinion que le sucre ne provient pas de la dextrine mais bien que le sucre et la dextrine prennent naissance simultanément dans l'action de l'acide. Le procédé est rarement employé et seulement pour préparer des colles, car pour avoir des produits secs il faudrait recourir à l'évaporation, ce qui est coûteux. Parmi les acides on a bien recours aux acides chlorhydrique et sulfurique, mais surtout à l'acide oxalique, l'acide sulfureux, l'acide lactique et, à la place du dernier, l'acide butyrique ont été également mis à contribution.

Pour obtenir des colles liquides on peut transformer l'amidon en dextrine par une diastase car celle-ci agit juste comme un acide étendu, mais la transformation de l'amidon ne va pas jusqu'au dextrose, mais jusqu'au maltose On croit que les diastases-dextrines collent mieux que celles obtenues par grillage ou traitement à l'acide.

Les dextrines trouvent un grand emploi dans le collage quoique leur qualité adhésive n'approche

(1) D. R. P. 70012. — (2) D. R. P. 88447. — (3) D. R. P. 103399 et 103400. — (4) D. R. P. 119265.
(5) D. R. P. 133301. — (6) D. R. P. 137330. — (7) D. R. P. 160975. — (8) D. R. P. 88648.
(9) Principalement par grillage.

pas de celle de la gomme arabique ; elles sont en revanche bon marché et commodes d'emploi. Comme toutes les matières, adhésives elles ont ce trait caractéristique, quelque temps après leur emploi, de sécher dans les couches minces en donnant une poussière presque dénuée d'adhérence. Il est vrai aussi que la dextrine n'est pas employée pour la confection d'objets devant durer longtemps. Plus les dextrines sont facilement solubles dans l'eau, plus elles collent mal.

A ce manque de durée de collage on oppose de nouveaux noms dans le commerce. Je donne plus bas une liste courte, car je ne puis tout citer, de ces désignations. En général chaque fois qu'apparaît une colle nouvelle décorée d'un beau nom, on est en droit de penser qu'elle est à base de dextrine. Les noms commerciaux suivants ont été donnés à la dextrine: *gomme grillée* (Röstgummi), *gomme d'Alsace, British gum, American gum, Germaniagummi, Arabingummi, Gommeline, Giogomme*, etc.

Dans les produits tout préparés du commerce, on trouve aussi, soit un produit devant donner de la durée et de la viscosité à la préparation (borax, acide borique, chlorure de magnésium), soit une matière destinée à augmenter le pouvoir adhésif (colle ou gomme arabique).

Aux dextrines se rattache chimiquement une matière adhésive obtenue par Ferd. Möhlau et fils de Düsseldorf-Ehrendorf et brevetée (D. R. P. 141753) que son inventeur C.D. Eckmann a introduite dans le commerce sous le nom d'*Eckmanngummi*. Ce produit se distingue par plusieurs points des autres adhésifs dérivés de l'amidon.

Pour le préparer, l'amidon est soumis à l'action d'acide sulfurique à environ 80 % de monohydrate, en refroidissant pour éviter toute élévation notable de température. On prend 2 parties d'amidon pour 1 d'acide et on les triture ensemble dans un appareil approprié et on laisse le tout jusqu'à commencement reconnaissable de formation de sucre. On dissout dans un peu d'eau, neutralise avec de la craie, filtre et évapore dans le vide à consistance désirée. On a ainsi la *gomme d'Eckmann* en masse vitreuse sèche, cassante, analogue à la gomme arabique ou encore en solution sirupeuse. Cette dernière est la forme commerciale ordinaire à la densité de 21 à 25° Baumé.

La gomme d'Eckmann se dissout facilement dans l'eau froide en donnant un liquide clair ; elle est sans odeur, fade, absolument neutre et pas hygroscopique. Comme individu chimique, la gomme d'Ekmann ne se laisse pas caractériser. C'est probablement un mélange de plusieurs corps ; elle dévie à droite, comme la dextrine, la lumière polarisée.

Les solutions claires de gomme d'Eckmann ne se troublent pas par concentration, elles deviennent opaques au-dessus de 60 %. Une chauffe légère suffit pour leur rendre leur transparence.

L'iode colore la solution en rouge violet allant au rouge ; le molybdate d'ammonium avec un peu d'acide azotique est sans action, à moins que dans la préparation on n'ait poussé trop loin l'action de l'acide sulfurique, alors on observe une coloration bleu verdâtre. L'acétate de plomb donne un précipité blanc qui se redissout dans un excès de solution de gomme.

En acidulant une solution de gomme d'Eckmann avec de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique, puis l'additionnant de tanin et chauffant légèrement, on obtient une liqueur dans laquelle un excès d'ammoniaque détermine aussitôt un précipité floconneux à peine soluble dans l'eau froide, difficilement soluble à chaud.

La gomme d'Eckmann est insoluble dans l'alcool ; ce dernier le précipite de ses solutions aqueuses complètement à l'état pur, sous forme de poudre fine, blanche, très facilement soluble dans l'eau pure, sans odeur ni saveur. A la calcination elle ne donne qu'un résidu de cendres insignifiant.

La gomme d'Eckmann a trouvé, en outre du collage, une très intéressante application : la restauration des vieux tableaux peints à l'huile. M. H. C. Hempel conservateur de la galerie de tableaux municipale de Düsseldorf, a cherché pendant six ans à protéger de l'action de l'air les tableaux une fois nettoyés avec une couche de gomme arabique. Ces tentatives ont été couronnées de succès mais le caractère acide de la gomme arabique avait laissé à réfléchir. On a vu alors que la gomme d'Eckmann était non seulement appropriée à cela mais qu'elle pouvait permettre de corriger les fissures arrivées dans les vernis, le bois ou les toiles de lin sur lesquels on peignait autrefois, à la condition que ceux-ci n'aient déjà pas eu à souffrir de l'humidité ou d'autres influences.

Pour cela les tableaux sont débarrassés par lavage avec une éponge fixe de toutes les poussières non adhérentes, puis enduits d'une couche de gomme. Au bout de quelques minutes le tout est sec, on passe alors sur l'image une éponge fine humectée de très peu de solution de gomme. Les petites écailles de vernis séparées par le premier enduit adhèrent maintenant à l'éponge. On lave ensuite et l'on recommence jusqu'à ce que l'on ait rendu au tableau toute sa pureté et sa fraîcheur originale. Après cela on pose une couche de gomme d'Eckmann, laisse sécher et lave à l'eau pure. S'il y avait encore quelques suintements d'huile, on les enlèverait avec un peu d'esprit de vin et appliquerait encore une couche de gomme. Suivant la puissance de la couche, on peut avoir un tableau vernis brillant ou vernis mat.

Il va de soi que le procédé ne doit être appliqué que par des spécialistes et il se peut, car la preuve n'est pas encore faite, qu'il ne soit pas approprié à chaque genre de peinture. On est en droit de penser que pour d'autres tableaux d'âge et de manière de peindre différents il faudra un autre traitement, si l'on ne veut leur causer aucun dommage.

L'emploi principal de la gomme d'Eckmann est dans les apprêts, principalement pour la soie, la demi soie, et dans l'impression.

La recherche chimique de l'amidon et de la dextrine résulte de ce qui a été dit plus haut. L'amidon est coloré en bleu par l'iode. La dextrine se reconnaît, outre son odeur particulière, par son action vis-à-vis de la solution alcaline d'oxyde de cuivre. Il n'y a pas de falsifications de ces produits, mais par contre, ils renferment souvent des matières additionnelles ayant pour but d'augmenter leur pouvoir adhésif ou leur conservation. Ces corps additionnels sont ordinairement la gomme arabique et la colle soluble. La gomme arabique est décelée par la coloration donnée par le phénol en solution chlorhy-

drique, la colle par son action sur l'acide tannique (1). Un désinfectant est sans importance pour la puissance adhésive, on le découvre souvent par son odeur (phénol, lysol, formaldéhyde), ou on le retrouve dans les cendres (borax, acide borique, combinaisons fluorées).

Il est de toute importance de faire l'essai des qualités adhésives de cette classe de produits et pour cela la détermination du pouvoir adhésif ne suffit pas, pas plus que la comparaison du pouvoir adhésif avec celui d'une substance de même genre. On devra comparer les produits avec une bonne gomme arabique particulièrement reconnue comme type, car les dérivés de l'amidon doivent déposséder les autres matières adhésives décrites plus haut. Pour cela, les procédés recommandés jusqu'ici sont insuffisants, car ils ne sont employables que pour une même famille de produits. Il est certain que le procédé de Fromm est très suffisant pour la gomme arabique et qu'il donne des résultats satisfaiisants, que peut-être il ne serait pas en défaut pour la dextrine, mais pour la comparaison des différentes classes il n'est pas convenable car celles-ci ne se comportent pas de la même manière avec le papier buvard. Déjà avec Dalen on n'est pas arrivé à une méthode d'essai vraiment exempte de critiques.

Il serait pourtant désirable d'avoir à sa disposition une méthode d'investigation permettant de comparer les différentes valeurs attribuées dans le commerce et dans la fabrication aux produits adhésifs. Il faudrait que l'on pût dans un espace de temps assez court et sans grand effort déterminer la valeur d'un produit déterminé, mais, en considérant les grands écarts que l'on a en face de la soi, on peut presque conclure que jamais une semblable méthode ne pourra être trouvée. On devrait soumettre pourtant le corps à étudier à divers essais et le comparer avec un type connu ; cette manière d'opérer pourrait fournir des résultats à peu près certains si l'on avait le soin de se rapprocher le plus possible des conditions d'emploi et de tenir compte des influences auxquelles les surfaces collées devront résister.

Les essais à effectuer peuvent se ramener à trois :

1° Pouvoir adhésif des surfaces polies ; 2° résistance au froissement ; 3° résistance à l'humidité, s'il s'agit de colles pour papier.

A côté de cela, on déterminera la facilité d'étendage, la viscosité, l'acidité ou l'alcalinité. La résistance telle qu'on l'obtient en faisant l'essai au papier buvard apporte une donnée dont il faut tenir compte. Comme terme de comparaison je me sers d'une solution de gomme arabique à 21° B. Je fais choix de papier à lettres ou à écrire bien lisse et je m'assure que leur solidité est telle qu'elle soit supérieure à celle des matières adhésives à essayer, afin qu'il ne produise pas de séparation dans le papier mais bien dans les surfaces collées. Avec un pinceau je pose alors de la gomme en quantité suffisante pour qu'il y en ait 20 grammes par centimètre carré (Il n'est pas possible d'apporter à cette opération une précision absolue).

J'ai fait construire un appareil spécial dont voici la description. Sur une plaque de fonte se trouve fixée une tige verticale supportant une tige horizontale. A une des extrémités de cette dernière est accroché un double moufle. La corde du moufle vient passer sur la poulie supérieure et passe ensuite sur une poulie fixée à l'autre extrémité de la tige. A l'extrémité de la corde se trouve un panier. La partie inférieure du double moufle se termine par un crochet supportant une pièce dans laquelle on peut serrer le papier. On a réglé l'ensemble de l'appareil de manière à ce que le poids du panier fasse équilibre à celui du moufle et de la pince. Pour faire une détermination on serre le papier dans une pince fixée au pied de l'appareil, puis on prend l'autre extrémité dans l'autre pince et l'on ajoute de la grenaille dans le panier jusqu'à rupture. Du poids ajouté on déduit le pouvoir adhésif. Les bandes se préparent en collant deux morceaux enduits de colle de 10 centimètres, les mettant sous presse et les découpant ensuite de manière à n'avoir plus que 5 centimètres de long et 2 de large en laissant libres des extrémités non collées.

Ce mode opératoire n'a pas toujours donné des résultats satisfaisants car avec un mauvais adhésif et un bon papier très solide il ne se forme plus de rupture mais une sorte de glissement. Il en arrive de même avec les papiers collés aux extrémités.

Dans le tableau suivant on a reproduit les résultats d'une série de déterminations :

Désignation	Viscosité, celle de l'eau prise comme unité	Charge de rupture sur 5 cm. en gr. Maxima	Minima	Moyenne	pour 1 centimètre	Arrachement pour 1 centimètre de gomme arabique = 100	Papier Wattmann	Essai de l'humidité en minutes	Valeur par rapport à la gomme arabique prise %
Gomme arabique . . .	4,6	5 075	5 025	5 050	1 010	100	100	11,0	100
Dextrine jaune supérieure 1-2.	1,4	1 650	1 600	1 625	325	32,18	6,76	1,0	9,1
Dextrine jaune supérieur 3.	1,4	1 600	1 500	1 550	310	30,69	9,32	1,0	9,1
Dextrine jaune supérieur I*a*	1,5	1 900	1 850	1 875	375	37,13	5,87	1,0	9,1
Dextrive blanche . . .	1,6	3 500	3 350	3 400	680	67,33	30,75	5,2	45,5
» faible. . . .	1,9	2 050	2 600	2 625	525	51,98	30,12	10,0	90,9
» I*a*	1,6	2 100	2 050	2 075	415	41,09	24,41	8,2	72,7
Gomme Eckman brute .	1,5	2 150	2 050	2 100	420	41,58	16,90	3,75	34,1
» ozone . . .	2,7	5 050	—	2 050	1 010	100,0	39,22	8,2	74,5
» cristallisée . .	1,8	3 050	3 000	3 025	605	59,90	26,06	10,0	90,9

(1) A froid, la colle soluble est aussi précipitée de ses solutions par le tanin ; il ne me semble pas démontré que l'on puisse alors baser sur ce fait une méthode de détermination des matières tannantes.

Pour déterminer la résistance au froissement on met en boulettes deux fragments de papier collé, les presse, puis les déroule, les polit et les soumet à un essai d'arrachement effectué comme on vient de le dire.

L'influence de l'humidité sur collage s'obtient en exposant deux papiers collés de la grosseur de timbres poste au-dessus d'eau à 30°, suffisamment longtemps pour qu'avec le doigt on puisse les séparer. On compte le temps écoulé pour arriver à ce résultat.

Adhésifs d'autre provenance.

On trouve encore en usage d'autres adhésifs qui ne peuvent être rangés dans les séries précédentes, tels sont les résidus du sulfitage des fabriques de cellulose et les produits inorganiques.

Dès l'existence des fabriques de cellulose sulfitée en Allemagne on fut embarrassé par les eaux résiduelles que l'on ne pouvait conduire dans les fleuves, et certaines fabriques, quoique en bonne voie, durent s'arrêter par suite de l'impossibilité de se débarrasser de leurs eaux résiduelles. Dans ces eaux il reste une partie du bois. Si l'on réfléchit que ce dernier ne renferme que 50 °/₀ de cellulose, les autres 50 °/₀ restent dans la liqueur et il est clair qu'une grande fabrique traitant chaque jour 200 000 kilogrammes de cellulose laisse une quantité considérable de résidus que les fabricants et les chimistes ont cherché à rendre inoffensifs ou à transformer en produits utiles. La solution ainsi fournie est digne d'attention tant à cause de son bas prix que de sa production continue, mais le but ne fut pas atteint sans que beaucoup de travaux n'aient été effectués. C'est lorsque Mitscherlich (1) s'occupa de la question qu'il arriva à démêler les résultats les plus satisfaisants obtenus par les expérimentateurs.

Mitscherlich se servit de l'osmose pour éliminer les sels minéraux et une partie des matières organiques, puis il concentra le résidu et l'utilisa pour agglomérer les briquettes. Le procédé a fait ses preuves mais il n'est employable que là où les fabriques de cellulose et de briquettes sont peu distantes l'une de l'autre.

Plus tard, Mistcherlich dissout les substances à base de kératine, c'est-à-dire la corne, les sabots, les ongles, les poils sous l'action de la chaleur et de la pression et les précipite par les bouillons de cellulose. La kératine et le tanin des solutions se réunissent pour fournir une masse inodore, collante, soluble facilement dans les alcalis fixes ou carbonatés. Ce produit appelé par son inventeur *Gerbleim* (colle de tanin), combiné avec des sels alumineux, a trouvé un bon emploi pour l'encollage du papier et les papiers ainsi préparés ont un bon encollage complet.

Le procédé est exploité depuis 1893, à Hof en Bavière, sur une grande échelle et par mois on expédie 10 wagons de cette colle, qui sont consommés en Allemagne, Finlande et Suède. Le prix est de 15 marks (18 fr. 75) les 100 kilogrammes à la fabrique. Ce produit peut servir à d'autres usages que l'encollage du papier.

C. D. Eckmann (2) qui, plus récemment que Mitscherlich en Allemagne, a installé l'industrie de la cellulose sulfitée en Suède, se sert de ces eaux résiduelles pour les apprêts des tissus. Il les évapore dans le vide jusqu'à 34° B et y ajoute du sulfate de magnésie. Un précipité blanc se forme, que l'on sèche, et auquel Eckmann a donné le nom de *Dextron*. Des eaux mères du Dextron, Cros et Bevan (3) obtiennent par précipitation par la colle un produit insoluble dans l'eau, mais par contre soluble dans les alcalis, qu'ils emploient, sous le nom de *Gelalignosine*, à l'encollage du papier et mettent dans le commerce. Ce produit se rapproche beaucoup de la *Gerbleim* de Mistcherlich.

Anton Nettl (4) retire des résidus sulfités une matière adhésive. Il commence par se débarrasser des acides sulfureux et sulfuriques, puis il chauffe le liquide après addition d'une quantité de chlorate de potassium ou de sodium correspondant à la quantité de tanin présent sous pression, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'écume, que l'ébullition s'opère tranquillement et que tout le tanin soit oxydé en acide gallique et sucre. Ce point atteint, on ajoute encore un peu de chlorate et chauffe la liqueur jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte rouge jaunâtre claire. A ce moment on neutralise exactement, filtre, ajoute à chaud une solution à 10 ou 30 °/₀ de colle animale ou végétale et évapore dans le vide. Il se forme un produit adhésif puissant, inodore et facilement soluble dans l'eau, pouvant remplacer la colle, la gomme, la dextrine, etc., dans la plupart des cas. L'auteur n'a pas pu vérifier l'exactitude des qualités énoncées : la solubilité était faible, la solution était trouble, on sentait encore l'odeur de la solution cellulosique, le pouvoir adhésif était médiocre. Peut-être pourtant ce produit pourrait-il servir à l'encollage du papier.

Les solutions de cellulose ont trouvé encore un emploi dans le coulage du fer, pour la préparation des moules de grosses pièces principalement. Le sable est imprégné de cette solution — au lieu d'eau — et l'on moule, ce qui donne une masse plus durable. La présence de matières organiques est avantageuse et dans les moules préparées avec des eaux résiduelles on n'a que rarement des défauts de coulage.

Il reste encore à citer comme adhésifs le silicate de soude et la *Ways Mineralt Gummi*. Cette dernière s'obtient (d'après Valenta) en dissolvant à saturation du phosphate d'alumine dans l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique.

Bibliographie.

F. Dawidowsky. — Die Leim-und Gelatine-Fabrikation. — Dr H. Fleck. — Die Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfallen. — Eduard Valenta. — Die Klebe-und Verdickungs mittel. — S. Lehner. — Die Kitt-und Klebe mittel. — Beilstein. — Handbuch der organischen Chemie. — Dr J. Wiesner. — Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. — O. Saare. — Die Fabrikation der Kartoffelstärke. — L. E. Andés. — Gummi arabicum und dessen Surrogate. — B. Tollens. — Kurzes Handbuch der Kohlehydrate. — Ladislaus von Wagner. — Stärkekabrikation. — W. Bersch. — Die Fabrikation von Stärkezucker und Dextrin. — Arthur Meyer. — Untersuchungen über die Stärkekörner.

(1) D. R. P., 4179, 34420, 54206, 72161, 72362, 82498, 86651, 93944, 93945.
(2) D. R. P., 81643. — (3) *Engl. Pat.*, 1548, 1883 — (4) D. R. P., 149461.

ETUDE SUR LA DÉCOMPOSITION DU CHLORATE DE POTASSIUM PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE (1)

Par **M. E. Davidson**.

Dans un précédent travail (2) nous avons étudié l'influence de l'oxygène sur la réaction entre le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique en présence d'iodure de potassium et nous avons montré comment l'on pouvait éliminer cette influence gênante. Nous nous proposons ici d'étudier la marche normale de la décomposition du chlorate par l'acide chlorhydrique. Les essais tentés jusqu'à ce jour dans ce sens ont échoué par le fait que l'on n'a pas suffisamment tenu compte de la cause entraînant la marche irrégulière de la réaction. C'est ainsi que le travail de Ditz et Margosches (3) ne fournit pas, dans le cas du chlorate, de résultats permettant de se rendre compte de la marche de la réaction.

Un autre travail effectué par Schlundt et Warder (4) s'occupe de l'action réciproque de l'iodure de potassium, du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, mais seulement à la température de 100°. La partie purement expérimentale due à Schlundt a été complétée par Warder qui, en se basant sur des considérations mathématiques, a cherché à établir, par interpolation, une relation entre la concentration et la vitesse de la réaction. Il a trouvé que la loi de Güldberg-Waage n'était pas applicable dans ce cas.

Le présent travail a pour but de prouver que la loi des masses actives s'applique très bien à la décomposition du chlorate de potassium par l'acide chlorhydrique si l'on a soin d'exclure toutes les réactions accessoires nuisibles et d'effectuer la réaction dans des conditions telles que l'on puisse aisément suivre sa progression. Cette étude montre que la totalité de l'oxygène contenu dans le chlorate peut être utilisée à température moyenne ou même à la température ordinaire. On comprend aisément l'intérêt que présente cette observation pour les applications à la chimie analytique. Par une série d'expériences, nous avons établi les conditions expérimentales les plus avantageuses ainsi que l'influence du temps et de la concentration de l'acide sur la réaction entre des composés tels que $KClO^3$, HCl et KI effectuée à l'abri de l'oxygène.

Préparation des solutions et marche des essais

Pour la préparation des solutions de chlorate de potassium aussi bien que pour tous les essais, nous avons employé exclusivement de l'eau distillée débarrassée de l'oxygène dissous par ébullition et saturation par le gaz carbonique. Nous avons préparé, à l'abri de l'air, une solution dixième normale de $KClO^3$ qui a été conservée dans une burette à remplissage automatique, préservée de l'introduction d'oxygène par une solution alcaline de pyrogallol. L'acide chlorhydrique employé de densité 1,12 a été débarrassé de l'air qu'il contenait en y faisant barboter pendant quelque temps un fort courant de gaz carbonique. L'iodure de potassium exempt d'iodate était toujours ajouté à l'état solide ; il suffit d'en ajouter 1 gramme, ce qui correspond à un excès d'iode suffisant pour éviter sûrement une perte d'iode par volatilisation.

Le dispositif adopté pour faire une expérience était le suivant : dans un flacon jaugé de 500 centimètres cubes, de forme haute, parfaitement sec et pouvant être fermé avec un bouchon rodé, on introduit l'iodure de potassium solide, puis on fait passer un courant de gaz carbonique pendant 5 minutes environ. On ajoute 10 centimètres cubes de $KClO^3$ 1/10 N à l'aide de la burette, on fait encore passer du gaz carbonique pendant quelques instants, puis, à l'aide d'une pipette, on ajoute le volume nécessaire d'acide chlorhydrique concentré. Le flacon étant bouché, on le protège de la lumière pendant le temps assigné pour la durée de la réaction. Une fois qu'elle est terminée, on amène le volume à 300 centimètres cubes avec de l'eau exempte d'oxygène, puis on titre l'iode mis en liberté par l'hyposulfite décinormal. On ajoute un petit excès d'hyposulfite, puis on revient en arrière à l'aide d'iode N/100. Faisons remarquer ici que la dilution peut être effectuée avec de l'eau distillée ordinaire sans que le résultat final soit influencé. De plus, la vitesse de la réaction est considérablement ralentie par la dilution, si bien que dans l'espace d'une heure après ce moment, la quantité d'iode mise en liberté est à peine sensible. Comme le titrage est effectué immédiatement après la dilution, il en résulte que l'on peut considérer qu'elle est pratiquement interrompue dès ce moment.

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905** p. 1047).
(2) *Z. angew. Ch.*, **1904**, p. 1883.
(3) *Z. angew. Ch.*. **1901**, p. 1082.
(4) *Z. physik. Chemie*, XVIII, p. 674 et XX, p. 625.

Pour faciliter la comparaison des résultats, nous indiquons la quantité d'iode mise en liberté en pour cent de celle que l'on peut théoriquement obtenir ; comme 10 centimètres cubes d'hyposulfite N/10 sont nécessaires pour fixer l'iode mis en liberté par la décomposition normale de 10 centimètres cubes de $KClO^3$ N/10, ce volume est posé égal à 100.

Influence de la concentration de l'acide a la température ordinaire

En observant les précautions expérimentales précédentes, nous avons constaté qu'en employant 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, la réaction est terminée au bout de 5 minutes ; même lorsque l'action est prolongée pendant 24 heures, la quantité d'iode libre obtenue ne dépasse pas la quantité théorique. Si l'on ajoute moins d'acide, son action doit être proportionnellement prolongée ; c'est ainsi qu'en employant 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique on obtient 93 °/₀ d'iode libre au bout de 10 minutes, 97 °/₀ après 30 minutes, et 100 °/₀ après 60 minutes. Au bout de 10 minutes, 10 centimètres cubes d'acide n'ont mis en liberté que 30,5 °/₀ de la quantité théorique d'iode. Cette série d'expériences dont nous ne reproduisons ici que quelques résultats montre que la réaction peut être ralentie à volonté et par suite qu'il est possible de mesurer sa vitesse. Ces essais ont été exécutés à la température ordinaire qui est toujours sujette à des variations considérables. Comme la vitesse de la réaction dépend beaucoup de la température, les expériences ayant pour but de la déterminer ont dû être effectuées à température constante.

Marche de la réaction entre le chlorate de potassium et l'acide chlorhydryque en l'absence d'iodure de potassium

Avant de procéder à la mesure de la vitesse de la réaction, nous avons fait quelques expériences pour établir si l'iodure de potassium employé exerce une influence sur le mécanisme de la réaction ou si sa seule action se borne à faciliter le titrage du chlore mis en liberté. Pour cela, l'iodure de potassium ne fut ajouté qu'après que la réaction entre HCl et $KClO^3$ était terminée ; l'iodure était placé dans un petit tube de verre scellé à la lampe que l'on brisait après que le laps de temps nécessaire à l'accomplissement de la réaction était écoulé. Ces expériences s'accomplissaiant toujours à l'abri de l'oxygène ; dans quelques cas on employa 1 gramme d'iodure KI solide, et l'eau nécessaire pour diluer la liqueur fut rapidement ajoutée après que le tube scellé venait d'être brisé. Les résultats obtenus par cette façon de faire sont un peu incertains ; cependant, dans presque tous les cas, la fin de la réaction a été atteinte. Nous avons obtenu de meilleurs résultats en employant 1 gramme de KI dissous dans 30 centimètres cubes d'eau et mis en tube scellé ; cette différence est facile à expliquer, car il n'est pas douteux que la dissolution d'iodure de potassium réagit plus facilement et plus rapidement avec le chlore que le sel solide. Cette façon de faire présente en outre l'avantage de diminuer très fortement l'action de l'iodure, au cas où celle-ci aurait réellement lieu, au moment de son contact avec le mélange de réactifs. En effet, notre précédent travail a établi qu'une très petite quantité d'eau suffit à ralentir considérablement la réaction.

La quantité d'iode mise en liberté au bout de 20 minutes dans le mélange de 10 centimètres cubes de solution $KClO^3$ N/10 + 1 gramme de sel KI (dissous dans 30 centimètres cubes d'eau environ et placé en tube scellé) + 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique est de 99,8 °/₀. Après avoir brisé le tube scellé, et avant d'ajouter l'eau, le flacon fut énergiquement agité pour absorber la totalité du chlore. Les valeurs obtenues avec des quantités plus faibles d'acide chlorhydrique (20 et 30 centimètres cubes) s'approchèrent également de très près de la valeur théorique. Au bout de 60 minutes, le mélange de 10 centimètres cubes de solution N/10 $KClO^3$ + 1 gramme de sel KI (dissous dans 30 centimètres cubes d'eau) + 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique a fourni 99,5 °/₀ d'iode. D'une façon tout à fait générale, le temps nécessaire à l'accomplissement de la réaction est plus considérable que lorsque l'iodure est ajouté au mélange dès le début de la réaction. La présence de l'iodure de potassium augmente la vitesse de la réaction et cette série d'expérience montre qu'elle est nécessaire pour retenir le chlore mis en liberté.

Expériences avec l'anhydride arsénieux

Pour nous assurer que l'iodure de potassium n'est pas indispensable à la réalisation de la réaction, nous avons fait une série d'expériences en titrant le chlore mis en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium au moyen de l'acide arsénieux. L'idée d'employer ce réactif nous a été suggérée par le fait que l'iodure de potassium ne peut être employé avantageusement qu'en l'absence totale d'oxygène, tandis qu'il est à supposer que l'emploi de l'anhydride arsénieux ne nécessite pas la même précaution.

La marche des expériences était la suivante : 10 centimètres cubes de la solution de chlorate et 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'acide arsénieux (correspondant à 13,82 c. c. de solution décinormale) étaient mélangés dans un flacon bouché, puis le tout était abandonné dans

cet état pendant le temps nécessaire. Au bout de ce laps de temps, le volume était amené à 300 centimètres cubes par addition d'eau distillée, l'acide était neutralisé par la soude caustique en prenant la phénolphtaléine comme indicateur. On ajoutait une goutte d'acide chlorhydrique pour aciduler à nouveau, puis un excès de bicarbonate de soude. L'excès d'acide arsénieux était alors titré par l'iode décinormal. La différence existant entre la quantité primitivement ajoutée, exprimée en liqueur décinormale, et la quantité retrouvée par titrage indique la quantité d'acide arsénieux oxydée par le chlorate à l'état d'acide arsénique.

En supposant que la réaction s'effectue normalement, cette quantité doit être de 10 centimètres cubes correspondant à 100 % de chlorate de potassium.

Le mélange 10 centimètres cubes de solution N/10 $KClO^3$ + 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique exige au bout de :

10 minutes	9,86 c. c. As^2O^3 N/10 =	98,6 % $KClO^3$
20 »	10,04 » » » =	100,4 » »
120 »	9,27 » » » =	99,7 » »

En employant une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, la réaction arrive à son terme, et la valeur calculée n'est pas dépassée même lorsque la durée de contact des réactifs est considérablement prolongée. Cependant, d'autres expériences effectuées avec un grand excès d'acide arsénieux ou à la température de 50° ont fourni des résultats supérieurs à ceux qui correspondent à la quantité du chlorate employée. Cette réaction accessoire nuisible a pu être éliminée comme dans le cas de l'iodure de potassium, en opérant à l'abri de l'oxygène. Mais, comme le titrage en présence de l'acide arsénieux est beaucoup moins commode et que l'oxygène agit en présence de l'acide chlorhydrique concentré pour transformer As^2O^3 en As^2O^5, cette façon de faire a été abandonnée par la suite.

Influence de la température sur la réaction entre le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique

Pour étudier l'influence de la température sur la marche de la réaction, nous nous sommes servis du thermostat d'Oswald. La température a varié de 5° entre 15 et 50° ; le thermostat étant chauffé à la température voulue, on y a placé le flacon contenant 10 centimètres cubes de solution de $KClO^3$ et 1 gramme d'iodure de potassium, puis, après égalisation de la température, on a ajouté la quantité convenue d'acide chlorhydrique, on a noté l'heure et l'on a bouché le flacon. Le laps de temps voulu étant écoulé, la réaction a été interrompue par addition de 250 centimètres cubes d'eau exempte d'oxygène, puis sans perte de temps, on a titré l'iode libre au moyen de l'hyposulfite décinormal et de l'iode centinormal.

Les tableaux suivants indiquent les valeurs obtenues exprimées en centièmes de la quantité d'iode théoriquement susceptible d'être mise en liberté.

Réaction entre $KClO^3$, HCl et KI aux températures comprises entre 15° et 50°

	3 c. c. HCl	5 c. c. HCl			10 c. c. HCl											
	120 m.	30 m.	60 m.	120 m.	5 m.	10 m.	20 m.	30 m.	40 m.	50 m.	60 m.	90 m.	120 m.	150 m.	180 m.	240 m.
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	22,7	37,1	49,5	57,4	61,1	72,3	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	36,5	55,8	68,3	—	—	92,9	98,9	99,2	99,7	99,8	99,6
30	—	—	—	—	—	50,4	75,6	87,0	—	—	97,1	—	99,9	—	—	—
35	—	—	—	—	—	65,8	—	98,0	—	—	99,0	99,7	100,5	—	—	—
40	—	—	—	—	—	77,3	—	100,1	—	—	99,8	100,1	99,8	—	—	—
45	—	—	—	—	—	94,0	99,9	100,1	98,8	—	99,9	—	99,9	—	—	—
50	95,6	93,4	99,9	100,0	99,1	99,7	100,1	100,0	—	—	100,0	—	—	—	—	—

	20 c. c. HCl							30 c. c. HCl			
	5 m.	10 m.	20 m.	30 m.	40 m.	50 m.	60 m.	5 m.	10 m.	30 m.	60 m.
15	—	—	—	95,2	—	—	99,9	—	97,1	100,0	100,2
20	—	84,4	97,4	99,4	100,1	100,5	99,9	—	100,1	—	—
25	—	93,6	99,2	99,5	99,7	99,7	100,1	95,5	—	—	100,1
30	—	96,9	100,1	99,8	100,3	100,1	100,6	98,6	—	—	—
35	—	99,7	—	100,3	—	—	100,0	100,1	—	—	—
40	99,4	100,1	—	—	—	—	—	100,6	—	—	—
45	100,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	40 c. c. HCl			50 c. c. HCl
	5 m.	10 m.	60 m.	60 m.
15	—	—	—	99,8
20	—	100,1	—	—
25	100,1	—	100,1	100,0
30	—	—	—	100,1
35	—	—	—	100,4
40	—	—	—	100,2
45	—	—	—	100,5
50	—	—	—	100,5

On voit que la température aussi bien que la concentration en acide augmentent considérablement la vitesse de la réaction.

Les chiffres des tableaux précédents permettent de représenter graphiquement l'influence de l'élévation de température sur la vitesse de la réaction. Il suffit pour cela de porter en ordonnées les quantités d'iode mises en liberté, exprimées en centièmes de la quantité théorique et en abscisses les températures. Les résultats qui se prêtent le mieux à cette représentation sont ceux qui ont été obtenus avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, au bout de 10, 20, 30 et 60 minutes. Lorsque l'on emploie 20 centimètres cubes d'acide ou davantage, la réaction s'accomplit trop rapidement pour que l'on puisse la représenter avec exactitude. Aussi longtemps que la réaction s'effectue avec une lenteur suffisante, la courbe s'élève constamment ; vers la fin de la réaction, elle s'infléchit car la vitesse de la réaction subit une diminution proportionnelle à la diminution des masses actives.

On peut aussi représenter par une courbe la relation existant entre la décomposition de 10 centimètres cubes de solution N/10 de $KClO^3$ par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et le temps. Dans ce cas, on porte sur l'axe des ordonnées le pourcentage d'iode mis en liberté et en abscisse les temps, exprimés en minutes, au bout desquels la réaction a atteint un point déterminé. Les différentes courbes ainsi construites représentent la progression de la réaction à différentes températures constantes. Ces courbes s'élèvent constamment, puis s'infléchissent peu à peu pour devenir à 100 % parallèles à l'axe des x. La comparaison de ces courbes montre que la marche de la réaction devient de plus en plus rapide au fur et à mesure que la température croît et le temps au bout duquel la courbe devient parallèle à l'axe des x devient de plus en plus court, comme l'exige l'accélération de la réaction par augmentation de la température.

Ordre de la réaction

La régularité du tracé des courbes montre déjà que la marche de la réaction est soumise à une loi déterminée. D'après la loi des masses actives, la vitesse de la réaction est proportionnelle aux masses actives, c'est-à-dire à la concentration des substances participant à la réaction. Comme les quantités d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium employées pour réaliser cette réaction sont très grandes, comparées à la quantité de chlorate mis en œuvre et qu'une modification de celles-ci influencerait à peine le résultat du calcul, l'hypothèse d'une réaction bimoléculaire ou trimoléculaire peut être exclue d'avance. Si, malgré cette remarque, on applique les formules mathématiques au calcul de cette réaction supposée bi ou trimoléculaire, on constate que les résultats obtenus ne concordent pas avec les données expérimentales. Cette discordance reste la même, soit que l'on suppose que les différentes molécules ne réagissent pas en quantités équivalentes, soit que l'on admette qu'elles entrent en réaction en quantités équivalentes et que l'excès d'acide et d'iodure employés possède une action catalytique.

D'après l'équation de la réaction :

$$KClO^3 + 6\,HCl + 6\,KI = 7\,KCl + 3\,H^2O + 6\,I$$

si l'on emploie les différentes espèces de molécules en quantités équivalentes et si l'on admet que l'iodure ne sert qu'à fixer le chlore, on doit se trouver en présence d'une réaction du septième ordre. Cependant, cette conclusion n'est guère vraisemblable ; on ne connaît pas jusqu'ici de réactions d'un ordre aussi élevé ; les réactions quadrimoléculaires sont déjà extrêmement rares. Il ne reste donc pour calculer la présente réaction que la formule applicable aux réactions unimoléculaires qui est

$$\frac{dx}{dt} = K\,(a - x) \qquad \text{et en intégrant} \qquad K = \frac{1}{t}\,Ln\,\frac{a}{a - x}$$

dans laquelle a est la concentration initiale de $KClO^3$ exprimée en centimètres cubes de solution décinormale.

La quantité d'iode mise en liberté représentant x est donnée par le volume d'hyposulfite 1/10 N employé ; le nombre de centimètres cubes employés peut être directement introduit dans la formule.

La durée de la réaction t est exprimée en minutes. Enfin, en multipliant le résultat par 2,302, on peut remplacer les logarithmes naturels par les logarithmes décimaux.

La formule à employer pour les calculs devient donc

$$K_1 = \frac{2{,}302}{t}\,\log.\,\frac{a}{a - x}$$

Les valeurs de K_1 calculées à l'aide de cette formule pour une même concentration d'acide et pour une même quantité d'iodure de potassium employées concordent d'une façon satisfaisante ; les petites différences constatées sont dues aux erreurs expérimentales inévitables.

Pour des conditions d'expérience identiques, le coefficient représentant la vitesse de la réaction est constant.

Une augmentation de la concentration de l'acide ou l'emploi d'une plus grande quantité d'iodure fournit une valeur plus élevée pour K, car la réaction se trouve aussi sensiblement accélérée. La valeur de cette accélération ne peut cependant pas être exactement exprimée par un coefficient. La différence de vitesse de la réaction constatée par l'emploi de 30 centimètres cubes d'acide au lieu de 20 centimètres cubes est plus grande que celle que l'on observe en employant 20 centimètres cubes d'acide au lieu de 10 centimètres cubes. Au contraire, par l'emploi d'une plus grande quantité d'iodure, la vitesse de la réaction augmente d'une quantité sensiblement constante. C'est ainsi que l'accroissement du coefficient de vitesse est de 0,065 lorsqu'on emploie 1 gramme de KI au lieu de 0,5 gr., tandis qu'en mettant en présence 2 grammes d'iodure au lieu de 1 gramme, l'accroissement constaté est de 0,013, soit sensiblement le double du précédent.

Si l'on se trouve réellement en face d'une réaction de premier ordre, la valeur K_1 correspondant à des conditions expérimentales données doit permettre de calculer le temps nécessaire pour que la moitié du chlorate soit décomposée.

Conditions de l'expérience	a	x	t	$K_1 = \frac{2,302}{t} \log. \frac{a}{a-x}$	
			minutes		
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 20 c. c. HCl à 15° . .	10	9,52	30	0,100	
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 30 c. c. HCl à 15° . .	10	9,71	10	0,354	
10 c. c. $KClO^3$ + 0,5 KI + 10 c. c. HCl à 20° . . .	10	3,83	30	0,016	
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 10 c. c. HCl à 20° . .	10 10 10 10 10 10	2,27 3,71 4,95 5,74 6,61 7,23	10 20 30 40 50 60	0,025 0,023 0,023 0,021 0,022 0,021	Moyenne 0,0225
10 c. c. $KClO^3$ + 2 gr. KI + 10 c. c. HCl à 20° . .	10	6,63	30	0,036	
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 20 c. c. HCl à 20° . .	10 10 10	8,44 9,74 9,94	10 20 30	0,18 0,18 0,17	Moyenne 0,176
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 10 c. c. HCl à 25° . .	10 10 10 10 10 10	3,61 4,39 5,58 6,83 9,22 9,92	10 15 20 30 60 120	0,044 0,038 0,041 0,038 0,042 0,039	Moyenne 0,0403
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 20 c. c HCl à 25° . .	10 10	9,36 9,92	10 20	0,27 0,24	Moyenne 0,265
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 30 c. c. HCl à 25° . .	10	9,55	5	0,62	
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 10 c. c. HCl à 30° . .	10 10 10 10	5,04 7,56 8,70 9,71	10 20 30 60	0,070 0,070 0,068 0,059	Moyenne 0,0668
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 20 c. c. HCl à 30° . .	10	9,69	10	0,347	
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 30 c. c. HCl à 30° . .	10	9,86	5	0,863	
1 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 10 c. c. HCl à 35° . .	10 10 10	6,58 9,80 9,90	10 30 60	0,11 0,13 0,08	Moyenne 0,107
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 10 c. c. HCl à 40° . .	10	7,73	10	0,15	
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 10 c. c. HCl à 45° . .	10	9,40	10	0,28	
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 10 c. c. HCl à 50° . .	10	9,91	5	0,54	

Pour $x = \frac{a}{2}$, $\frac{a}{a-x}$ devient égal à 2 et la formule devient

$$t = \frac{2,302}{K} \log. 2.$$

Si l'on effectue le calcul en prenant le coefficient 0,0225 obtenu à 20° en employant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 1 gramme d'iodure de potassium, le temps nécessaire pour que la moitié de la réaction soit effectuée est donné par l'expression

$$t = \frac{2,302}{0,0225} \log. 2 = 30 \text{ minutes } 8$$

L'expérience montre qu'au bout de 30 minutes, la quantité d'iode mise en liberté correspond à 4,95 c. c. d'hyposulfite décinormal, soit à 49,5 % de la quantité théorique. On a donc bien atteint, à très peu de chose près, le point correspondant à la décomposition de la moitié du chlorate.

A 25°, en employant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, le calcul indique

$$t = \frac{2,302}{0,0403} \log. 2 = 17 \text{ minutes.}$$

L'expérience montre qu'au bout de 15 minutes, il y a 43,9 % d'iode mis en liberté et au bout de 20 minutes 55,8 %. Le laps de temps nécessaire pour effectuer la première moitié de la décomposition est donc compris entre 15 et 20 minutes comme l'indique le calcul.

Enfin, la constante établie à 30° avec 10 centimètres cubes d'acide et 1 gramme d'iodure permet de calculer d'une façon analogue

$$t = \frac{2,302}{0,06} \log. 2 = 10 \text{ minutes.}$$

Effectivement, on constate qu'au bout de 10 minutes, il y a 50,4 % d'iode mis en liberté. La concordance des valeurs calculées pour la durée de la demi-réaction avec celles que fournit l'expérience démontre l'exactitude des constantes de vitesse trouvées en supposant que la réaction soit unimoléculaire.

Pour obtenir une nouvelle preuve de l'exactitude des constantes calculées, on peut faire varier la concentration de la substance réagissante qui est, ici, le chlorate de potassium ; dans ces conditions, ce coefficient doit rester le même ou ne varier que très faiblement. Dans les expériences précédentes, la quantité de chlorate est toujours la même ; dans quelques autres, nous l'avons doublée et même quadruplée. Pour faciliter la comparaison, nous avons indiqué au-dessous des coefficients obtenus dans ces conditions ceux qui avaient été précédemment obtenus avec 10 centimètres cubes de solution N/10 de $KClO^3$. La marche suivie est la suivante : 0,0408 gr. de $KClO^3$ correspondant à 20 centimètres cubes de solution décinormale ou 0,0817 gr. correspondant à 40 centimètres cubes sont introduits avec la quantité voulue d'iodure dans un flacon sec. On déplace l'air du flacon par introduction de gaz carbonique et l'on ajoute 10 centimètres cubes d'eau exempte d'oxygène. Le flacon est ensuite bouché, puis porté à la température du thermostat ; à ce moment, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. Le titrage fut effectué dans les mêmes conditions que précédemment.

Conditions des expériences	a	x	t	$K_1 = \frac{2,302}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0,0408 gr. $KClO^3$ + 10 c.c. H^2O + 1 gr. KI + 10 c.c. HCl à 20°.	20	9,67	30 m.	0,022
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr KI + 10 c. c. HCl à 20°	—	—	—	Valeur moyenne 0,022
0,0817 gr. $KClO^3$ + 10 c.c. H^2O + 2 gr. KI + 10 c.c. HCl à 20°.	40	23,66	30 m.	0,030
0,0408 gr. $KClO^3$ + 10 c.c. H^2O + 2 gr. KI + 10 c.c. HCl à 20°.	20	13,30	30 »	0,036
10 c. c. $KClO^3$ + 2 gr. KI + 10 c. c. HCl à 20°	10	6,63	30 »	0,036
0,0408 gr. $KClO^3$ + 10 c.c. H^2O + 1 gr. KI + 10 c.c. HCl à 20°.	20	10,30	20 »	0,036
10 c. c. $KClO^3$ + 1 gr. KI + 10 c. c. HCl à 25°	—	—	—	Valeur moyenne 0,040

Les constantes obtenues en augmentant la quantité de chlorate concordent d'une façon très satisfaisante avec les précédentes. La seule valeur qui soit notablement inférieure à la constante correspondante est celle qui a été obtenue avec 0,0817 gr. de chlorate ; or, nous nous sommes aperçus que, dans ce cas, quelques cristaux de chlorate n'étaient pas dissous au moment où l'on avait ajouté l'acide chlorhydrique. Par suite ces cristaux ont échappé à la réaction, tout au moins au début, et il est facile de comprendre que l'on ait trouvé une valeur trop faible pour K_1 car dans ce cas, la valeur de a a été comptée plus grande qu'elle n'était en réalité.

Ces expériences permettent de conclure que la valeur de la constante calculée pour le cas d'une

réaction unimoléculaire reste indépendante de la concentration du chlorate, c'est-à-dire de la masse active, lorsque les autres conditions restent les mêmes. Ceci démontre que la réaction est du premier ordre.

On peut tirer de ces expériences la conclusion suivante, applicable au dosage quantitatif du chlorate de potassium : la réaction peut être terminée dans un temps relativement court, quelle que soit la quantité de chlorate employée, si l'on se sert d'un excès suffisant d'acide chlorhydrique concentré. En effet, le temps nécessaire pour amener la réaction en un point quelconque est indépendant de la concentration initiale a. La faible solubilité du chlorate impose d'ailleurs une limite assez étroite car on ne peut introduire dans le mélange de grandes quantités d'eau sous peine de réduire la concentration de l'acide chlorhydrique. L'exactitude de ces conclusions a été contrôlée par les deux expériences suivantes :

On sait qu'en employant 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique on peut décomposer complètement 0,0204 gr. de chlorate (10 centimètres cubes de solution N/10) en 10 minutes. A la température de 20° il suffit pour terminer la réaction dans le même laps de temps d'employer 40 centimètres cubes d'acide.

En observant ces mêmes conditions, ce même délai doit suffire pour décomposer une plus grande quantité de chlorate, d'après ce qui précède ; pour nous en assurer, nous avons dissous 0,0797 gr. de chlorate dans 10 centimètres cubes d'eau, à l'abri de l'air, nous avons ajouté 1 gramme d'iodure et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis au bout de 10 minutes, nous avons titré l'iode mis en liberté.

I. — A la température ordinaire, nous avons obtenu les résultats suivants :

$$0{,}0797\ KClO^3 + 10\ c.\ c.\ H^2O + 1\ gr.\ KI + 50\ c.\ c.\ HCl$$

exigent au bout de 10 minutes 39,06 c. c. d'hyposulfite décinormal correspondant à 0,0797 $KClO^3 = 100{,}06\ \%$.

La quantité d'iode mis en liberté par l'action de 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique sur 10 centimètres cubes de chlorate décinormal à 15° est de 100 % au bout de 30 minutes.

II. — 0,0406 $KClO^3$ + 10 centimètres cubes H^2O + 1 gramme KI + 30 centimètres cubes HCl au bout de 30 minutes exigent 19,9 c. c. d'hyposulfite décinormal correspondant à 0,04063 gr. de chlorate, soit 100.07 %.

Les résultats de ces deux expériences démontrent l'exactitude des conclusions précédentes et prouvent que l'on se trouve bien en présence d'une réaction du premier ordre.

Expression de l'influence accélératrice de la température

La nature de la réaction étant établie et sa vitesse ayant été calculée pour différentes températures et diverses conditions expérimentales, on peut exprimer numériquement l'influence accélératrice de la température.

I. Constantes obtenues par l'emploi de 10 centimètres cubes d'acide et 1 gramme d'iodure de potassium

Température	K_1	Quotient pour 5°	Quotient pour 10°
20°	0,022		3,3
25°	0,040	(1,8)	2,8
30°	0,067	(1,7)	2,2
35°	0,100	(1,5)	2,3
40°	0,150	(1,5)	2,9
45°	0,280	(1,9)	3,6
50°	0,540	(1,9)	
			Moyenne. 2,8

La dernière colonne contient les constantes calculées pour une différence de température de 10° et leur moyenne générale. On sait que d'après Van't Hoff (1) il existe entre la température et la vitesse une relation empirique d'après laquelle une élévation donnée de la température correspond à un accroissement régulier de la constante représentant la vitesse. En outre, pour la plupart des réactions, ce quotient augmente d'une quantité comprise entre 2 et 3 pour chaque élévation de température de 10°. Le calcul des quotients indiqués plus haut a été effectué d'après les formules établies par Van't Hoff pour exprimer les relations existant entre la température et la vitesse :

$$\log.\ K = a + bt$$

(1) Van't Hoff. — *Die chemische Dynamik*, p. 223.

et

$$\frac{K_t + 10}{K_t} = 10^{10b}$$

Pour une différence de température de 10° le calcul est le suivant :

$$\text{à } 20^\circ \text{ K} = 0{,}022$$
$$\text{à } 25^\circ \text{ K} = 0{,}040$$
$$\log.\ 0{,}040 = a + b\ 25$$
$$\log.\ 0{,}022 = a + b\ 20$$
$$\log.\ 0{,}040 - \log.\ 0{,}022 = b\,(25 - 20)$$
$$b = 0{,}051928$$
$$\frac{K_t + 10}{K_t} = 10^{10 \cdot 0{,}051928} = 3{,}3.$$

Le calcul s'effectue d'une façon analogue pour tous les autres cas.

La relation existant entre la température et la vitesse a été établie pour une autre série d'expériences effectuées avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Il n'a pas été possible de faire d'autres expériences du même genre avec 30 centimètres cubes d'acide, la réaction s'effectue avec une vitesse telle qu'elle ne peut être contrôlée exactement par titrage.

II. Coefficients représentant la vitesse de la réaction effectuée avec 20 c. c. HCl et 1 gr. KI

Température	K_1	Quotient pour 10°
15°	0,10	
20°	0,18	3,2
25°	0,25	1,9
30°	0,35	2,0
35°	0,58	2,7
40°	1,02	3,1
Moyenne		2,6

Dans les deux séries d'expériences, les valeurs calculées pour les différences de température sont à peu près constantes. Les variations qu'elles présentent doivent être attribués aux erreurs expérimentales inévitables. Les quotients obtenus dans la première série pour des différences de température de 5° concordent très bien les uns avec les autres. L'important est que les valeurs obtenues pour une différence de 10° soient comprises entre 2 et 3 et que les valeurs moyennes de deux séries d'expériences, entièrement indépendantes l'une de l'autre (2,8 et 2,6), concordent d'une façon très satisfaisante, ce qui indique bien qu'elles expriment les relations existant entre la vitesse et la température. Ces relations peuvent s'énoncer : l'action accélératrice de la température sur la vitesse de la réaction est constante ; pour des intervalles de température égaux, les coefficients représentant la vitesse sont entre eux dans un rapport constant qui concorde avec celui que l'on a déterminé pour d'autres réactions.

Conclusions

1° La décomposition de $KClO^3$ par HCl s'effectuant à l'abri de l'oxygène est une réaction du premier ordre. La constante représentant la vitesse avec laquelle elle s'accomplit est donnée par la formule

$$\frac{dx}{dt} = K\,(a - x)$$

2° La masse active est ici $KClO^3$ car le coefficient représentant la vitesse est indépendant de la concentration en chlorate.

3° Le temps nécessaire pour que la réaction ait porté sur la moitié de la quantité totale de chlorate ou sur une fraction quelconque, est indépendant de la concentration initiale en $KClO_3$, ce qui caractérise bien une réaction de premier ordre.

4° L'élévation de la température augmente la vitesse de la réaction ; cette accélération peut être représentée numériquement par des quotients qui sont constants pour des intervalles de température égaux.

5° La présence de l'iodure de potassium accélère la marche de la réaction. Cette action est simplement catalytique car elle ne peut être expliquée par la loi de Guldberg et Waage.

6° La décomposition du chlorate ne s'effectue avec une vitesse mesurable qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique concentré ; cette vitesse augmente avec la quantité d'acide employée. Cette action ne peut être représentée par la loi des masses actives car les valeurs calculées au moyen des formules correspondant aux réactions bi ou trimoléculaires ne sont pas constantes. Ce fait prouve indirectement que la réaction est du premier ordre.

L'équilibre existant en solution aqueuse exprimé par l'équation

$$HClO^3 \rightleftarrows H + ClO^{3'}$$

est détruit en faveur de $HClO^3$ par l'introduction d'ions hydrogènes ajoutés sous forme d'acide chlorhydrique ; par suite $HClO^3$ non dissocié subit la décomposition. L'équilibre se trouvant détruit, il y a une nouvelle reformation d'acide non dissocié jusqu'à complète décomposition de l'acide chlorique. Cette explication permet de comprendre la décomposition énergique de $KClO^3$ solide, comparée à la faible activité de ses solutions aqueuses qui renferment l'anion ClO^3.

Les expériences précédentes ne permettent pas d'établir avec certitude si le chlorate abandonne directement son oxygène et si celui-ci agit à l'état naissant sur l'acide chlorhydrique pour mettre le chlore en liberté ou bien il y a formation intermédiaire d'acide hypochloreux immédiatement décomposé par l'acide chlorhydrique. Il est très vraisemblable que la décompostion s'effectue en plusieurs phases avec formation intermédiaire d'acide chloreux ou hypochloreux.

En effet, si l'on titre une solution de chlorure de chaux et d'iodure de potassium en présence de l'acide chlorhydrique étendu par l'hyposulfite, on constate la présence d'une quantité d'iode beaucoup plus faible que celle que l'on obtient en employant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique concentrés. L'excès d'iode obtenu dans ce dernier cas est beaucoup plus grand qu'il ne l'aurait été dans les mêmes conditions en l'absence du chlorure de chaux. On peut donc admettre que HClO a exercé une action catalytique sur l'oxydation de l'acide iodhydrique. Cette observation ne démontre pas positivement la formation d'acide hypochloreux au cours de la décomposition de l'acide chlorique. Cette preuve ne pourrait être fournie qu'en isolant HClO mais ceci présente de très grandes difficultés en raison de la facilité avec laquelle l'acide hypochloreux se décompose en présence des acides très étendus.

SUR UN NOUVEL ALBUMINOMÈTRE

Par **M. A. Renard**

Cet albuminomètre applicable surtout à l'analyse des urines faiblement albumineuses, est basé sur ce principe qu'une urine albumineuse devient d'autant plus opaque, après sa précipitation, qu'elle contient plus d'albumine.

L'appareil se compose d'une éprouvette à pied au fond de laquelle est disposé un disque émaillé portant en son centre un point noir.

Pour faire un essai, on prend environ 100 centimètres cubes d'urine, parfaitement claire et filtrée et on y ajoute un demi centimètre cube d'une solution d'iodure double de potassium et de mercure à concentration quatre fois plus grande que dans le réactif de Tanret.

Si l'urine est albumineuse, il se forme un précipité ; on attend deux ou trois minutes puis, agitant le liquide pour maintenir le précipité en suspension, on le verse doucement dans l'éprouvette en évitant la mousse jusqu'à ce que l'œil placé à l'orifice ne puisse plus percevoir le point noir central du disque occupant le fond de l'appareil.

Il n'y a plus qu'à lire la hauteur du liquide, ce qui donne directement sa teneur en albumine.

Si l'urine renferme plus de 0,5 gr. d'albumine par litre, le précipité est trop abondant ; il faut alors étendre l'urine d'un certain volume d'eau et opérer comme précédemment, en tenant compte dans le résultat, de la quantité d'eau ajoutée.

L'appareil a été gradué en prenant une urine renfermant 2 à 3 grammes d'albumine par litre dont la teneur a été exactement déterminée par pesée, après coagulation par la chaleur.

A l'aide de cette urine on a préparé des solutions renfermant de 0,500 gr. à 0,025 gr. d'albumine par litre et, en opérant comme précédemment, on a pu déterminer un certain nombre de points qui, reliés entre eux, ont donné une courbe régulière qui a permis de tracer sur l'éprouvette les hauteurs de liquide correspondant aux diverses teneurs en albumine.

Ce procédé permet d'effectuer un dosage en moins de cinq minutes et présente sur la méthode par pesée l'avantage de permettre la détermination exacte de doses d'albumine qu'il n'est pas possible d'évaluer par la méthode ordinaire.

TANNERIE

Fabrication des extraits tannants.

Par **M. F. A. Bühler.**

(*Chemische Industrie*, **1904**, XXVII, p. 478.)

Les matières premières les plus employées pour la fabrication des extraits tannants sont le bois de chêne et celui de québracho.

La consommation de matières tannantes est très considérable malgré l'extension prise par les procédés rapides de tannage utilisant les sels métalliques. En Allemagne, elle a pris un développement tel que la production nationale est très inférieure à la consommation et qu'il est nécessaire d'importer de grandes quantités d'écorces et de bois tannifères pour la satisfaire. D'ailleurs les conditions économiques dans lesquelles se trouve placée l'industrie étrangère et le prix de vente des matières premières d'origine exotique ne permettent pas de songer à traiter avantageusement les bois et les écorces indigènes.

Dans les conditions économiques actuelles, l'Allemagne ne saurait songer à exporter des extraits tannants fabriqués au moyen des matières premières tirées de ses forêts. Mais il serait possible, par l'établissement d'un droit de douane convenable sur les extraits étrangers, d'utiliser les bois résineux et les déchets de bois à feuilles caduques à la fabrication d'extraits tannants destinés à la consommation allemande. Toutefois il serait nécessaire de perfectionner considérablement les procédés d'extraction actuels au point de vue du rendement, de la dépense de force et de vapeur, de la main-d'œuvre et de l'utilisation des résidus.

Pour la fabrication des extraits tannants on utilise surtout des déchets ; tout le bois susceptible d'utilisation pour la construction est vendu et le restant traité pour extrait. On traite non seulement les écorces mais l'arbre entier des racines jusqu'au sommet et y compris les branches. Les usines les mieux placées sont évidemment celles qui sont à proximité d'une grande forêt. Le bois leur est amené par bateau ou par chemin de fer et mis en chantier. De là on le charge sur des wagonnets à voie étroite pour le transporter au fur et à mesure des besoins à la scierie. Suivant le cas on l'équarrit au moyen de scies alternatives ou à rubans ou on l'envoie immédiatement aux machines destinées à le réduire en copeaux ou en sciure. La préparation du bois est nécessaire toutes les fois que l'on se trouve en présence de troncs tordus ou de branches noueuses que l'on ne pourrait sans cela disposer convenablement sur les chariots d'alimentation des machines qui doivent le débiter.

Ces machines — râpes et hachoirs — débitent le bois perpendiculairement à la fibre, en rondelles de 2 à 10 millimètres d'épaisseur suivant le réglage des couteaux. Il est nécessaire de couper le bois transversalement de manière à ouvrir le plus grand nombre possible de cellules et de canaux et à faciliter l'extraction ultérieure. Le produit final est une sciure plus ou moins grossière car les tranches de bois très fragiles obtenues s'effritent d'elles-mêmes.

Les machines destinées à débiter le bois de québracho, qui est très dur et compact, nécessitent une force motrice considérable variant entre 30 et 130 chevaux. Les plus grandes permettent de traiter des troncs de 0,75 m. de diamètre et 7,50 m. de longueur en produisant 2500 à 4000 kilogrammes de sciure par heure.

Leur poids est de 22 tonnes ; les couteaux tranchants sont disposés sur la périphérie de deux lourds cylindres en fonte animés d'un rapide mouvement de rotation sur leur axe. Le bois est placé dans une cuve en fonte ouverte à sa partie supérieure ; son avancement progressif sur les couteaux est déterminé par un piston auquel une crémaillère commandée par un pignon denté communique un mouvement continu dont la vitesse peut être réglée à volonté, grâce à différents engrenages. Les machines de cette puissance ne sont guère employées que pour le bois de québracho, le bois de chêne est débité à l'aide de râpes de plus petites dimensions.

Lorsqu'il s'agit de débiter des déchets on se sert de machines dont l'élément principal est un lourd disque de fonte portant sur une de ses faces des lames tranchantes, disposées suivant des rayons et par suite dans un même plan. Le canal d'amené du bois est en pente de manière à faciliter l'arrivée du bois et à obtenir un angle favorable à l'action des couteaux.

Pour les bois plus tendres on emploie avantageusement une machine permettant de débiter à la fois des troncs entiers et des déchets. Cette machine est une combinaison des deux précédentes et comprend un cylindre et deux disques armés de lames tranchantes (D. R. P., n° 86981). L'alimentation ne se fait pas par un canal contenant un piston mobile mais par des rouleaux verticaux qui guident et font avancer progressivement les pièces de bois à débiter. Il en résulte que l'on peut débiter des bois de n'importe quelle longueur et que le travail est continu et non intermittent. Cet appareil est construit par la Maschinen Fabrik und Eisengiesserei de Bautzen.

Le bois amené à l'état de menus fragments est extrait par l'eau chaude dans une série de cuves en bois ou de chaudières en cuivre, lesquelles forment plusieurs groupes de batteries. Ces dispositifs doivent être aussi simples que possible car la quantité de matière première à traiter est considérable et il faut réduire au minimum les frais de première installation. L'extrait obtenu renferme beaucoup d'acides organiques, l'acide formique entre autres, lesquels attaquent rapidement le fer ; aussi les appareils et la tuyauterie ne peuvent être qu'en cuivre ou en bronze.

En Angleterre on emploie fréquemment des cuves en bois pouvant contenir 5 à 10 000 kilogrammes

de sciure de bois. A leur partie inférieure est placé un serpentin de vapeur, percé de trous dirigés vers le fond de la cuve de manière à éviter leur obstruction. Au-dessus de ce serpentin existe un plancher en bois formant faux fond. Le bois est introduit par une ouverture ménagée dans le couvercle de la cuve ; il la remplit presque entièrement au début de l'opération mais sous l'influence de l'eau et de la chaleur il se tasse et forme une masse dense compacte. Le fond de chaque cuve porte un trou d'homme servant à l'évacuation du bois épuisé ; pour faciliter cette évacuation, cet orifice est surmonté d'un large tuyau composé de plusieurs parties démontables. Ce tuyau empêche que la sciure de bois ne s'entasse au-dessus de l'orifice et vienne à l'obstruer ; un tuyau de vapeur percé de trous est disposé suivant son axe et assure la circulation du liquide à l'intérieur de la cuve.

Une fois que l'extraction du bois est terminée, on enlève ce tuyau de vapeur, puis on défait la plaque obstruant le trou d'homme et on enlève la sciure de bois à la pelle en la lançant par le large tuyau formant cheminée au-dessus de ce trou d'homme. Au fur et à mesure que la hauteur des résidus diminue, on enlève les différentes parties qui constituent la cheminée de telle façon qu'il soit toujours commode de faire passer le bois par-dessus son arête supérieure.

Ce travail est assez pénible car il faut enlever le bois pendant qu'il est encore très chaud de manière à ce que la majeure partie de l'eau s'élimine par évaporation pendant le refroidissement et à ce qu'il puisse par suite être utilisé pour le chauffage des générateurs de vapeur. En outre, il importe que les cuves puissent être rechargées le plus tôt possible.

Chaque cuve en bois comprend, en outre, un tube de vidange pour le liquide placé à la partie inférieure et portant une tôle perforée pour éviter l'entraînement de sciure et, en outre, à la partie supérieure un robinet d'eau pour l'alimentation et un tube de niveau. Pendant l'opération on maintient la température à 100° environ, ce qui nécessite l'emploi de vapeur directe.

Les appareils à extraction en cuivre présentent des dispositions un peu différentes. La partie inférieure est munie d'un faux fond tronconique, à parois très inclinées et perforées de nombreux trous. La petite base de ce tronc de cône a le même diamètre que le trou d'homme servant à l'évacuation des résidus. Ce dernier étant très grand, il suffit de l'enlever pour que la masse tombe par son propre poids. Pour faciliter la manœuvre, la plaque d'obturation du trou d'homme porte deux paires de roues et peut se déplacer sur deux rails disposés au-dessous de l'appareil. L'introduction de la matière première se fait par un trou d'homme placé à la partie supérieure et l'appareil comporte comme le précédent un serpentin de chauffage par la vapeur, un tube vertical à barbotage de vapeur pour assurer la circulation du liquide, un tube d'alimentation pour l'eau et un tube de vidange. Ces appareils étant hermétiquement fermés permettent d'obtenir une température plus haute que les appareils en bois, mais leur prix est sensiblement plus élevé.

L'extraction du bois s'effectue méthodiquement ; le bois frais est traité par les bouillons les plus riches et le bois presque épuisé par l'eau pure, afin d'en éliminer les dernières traces de matières solubles. Le nombre d'extracteurs composant une batterie est variable suivant leur capacité et la nature de la matière traitée ; il peut aller jusqu'à dix.

L'eau ne dissout pas seulement les matières tannantes, mais en outre, toute une série d'autres substances qu'il est nécessaire d'éliminer. On arrive à ce résultat par plusieurs procédés ; un des plus simples consiste à ajouter à la dissolution du sang purifié en petite quantité. L'albumine en se coagulant entraîne les gommes et les résines à la partie inférieure du liquide.

La dissolution sortant des extracteurs est recueillie encore chaude dans de grandes cuves formant réservoir d'où on la dirige sur des réfrigérants à grande surface pour la refroidir rapidement. Ces réfrigérants doivent être construits de telle façon que les surfaces réfrigérantes soient facilement accessibles et aisément nettoyables. Une des dispositions les plus pratiques est la suivante. Le jus arrive dans un plateau circulaire dont le four est percé de trous fins et très nombreux ; il tombe sous forme de pluie à l'intérieur d'un grand cylindre vertical et est recueilli à la partie inférieure. Les parois du grand cylindre sont enveloppées par celles d'un deuxième cylindre en tôle ondulée et dans l'espace circulaire existant entre eux deux on fait arriver de l'eau froide en sens inverse de la chute du jus chaud. Ce dernier étant ainsi refroidi est envoyé dans de grandes cuves en bois tronconiques munies d'un agitateur et d'un serpentin de vapeur à chauffage indirect.

Les jus possédant une douce température sont additionnés de la dissolution de sang purifié et agités en même temps qu'on les chauffe progressivement. Le précipité constitué par l'albumine coagulée et les impuretés qu'elle a entraînées est mis à reposer et la liqueur claire est décantée. Finalement le résidu est passé au filtre-presse et la liqueur qu'il retenait ajoutée à la portion principale. Le résidu sec constitue un engrais apprécié.

La séparation rationnelle du tanin et des impuretés n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire et exige de l'expérience et de l'habileté ; c'est de sa bonne exécution que dépend en grande partie la qualité de l'extrait tannant obtenu.

Les solutions diluées d'acide tannique obtenues doivent être concentrées de manière à rendre leur transport économique. On emploie dans ce but des appareils à triple ou quadruple évaporation dans le vide. Ces appareils doivent présenter un assez grand volume car la solution a tendance à mousser et à déborder. On remédie à cet inconvénient, dans quelques usines, en ajoutant au moment convenable une petite quantité de pétrole.

Les multiples effets employés pour cette concentration ne possèdent aucune particularité remarquable. On emploie beaucoup en Angleterre les appareils Yaryan construits à Tolède (Ohio, Etats-Unis) D. R. P., n° 45 502. Cet appareil sert surtout à concentrer les jus de 18° Bé à 25° Bé, mais il peut aussi être employé avantageusement pour traiter des jus plus faibles.

Les évaporateurs Yaryan ne peuvent être employés que lorsqu'aucune cristallisation de sel n'est à prévoir dans le liquide traité. Leur rendement est remarquable en raison de l'activité de la circulation

du liquide dans des tubes minces et très longs, ce qui assure un très bon échange de chaleur entre le jus et la vapeur (1).

Le bois épuisé contient 60 à 70 % d'eau, aussi son pouvoir calorifique est-il très faible ; il suffit largement à assurer les besoins en combustible de l'installation. Lorsqu'on a soin de le sécher au préalable, on peut en avoir une quantité importante en excès, en même temps que l'on évite les frais de construction d'une grande cheminée. Cette dessiccation s'effectue économiquement au moyen des gaz chauds provenant des foyers de chaudière Ces gaz sont aspirés au moyen d'un exhausteur et entraînent dans de longs tubes la sciure à sécher. Arrivés à l'extrémité de ceux-ci, la dessiccation est achevée, les gaz sont évacués par un nouvel exhausteur et la sciure mécaniquement dirigée vers chacun des foyers à alimenter. Grâce à ce dispositif, un chauffeur suffit pour assurer le fonctionnement de dix foyers de chaudières. Les cendres de bois résiduelles constituent un engrais estimé et sont soigneusement recueillies

Le refroidissement de l'extrait concentré sortant du multiple effet s'effectue dans un grand nombre de cuves de 3 à 4 mètres cubes de capacité.

Une installation produisant 25 à 30 000 kilogrammes d'extrait par jour doit posséder quatre batteries comprenant chacune neuf extracteurs de 8 à 10 mètres cubes de capacité. Il est également nécessaire d'y annexer une tonnellerie fabriquant journalièrement 120 à 150 fûts pour l'expédition du produit fabriqué.

Dans le cas d'une installation neuve, il est très commode d'installer un groupe électrogène fournissant l'énergie électrique nécessaire pour l'éclairage, le transport des matières premières en dehors et à l'intérieur de l'usine et actionnant par l'intermédiaire de moteurs électriques les scies, les hacheuses, les pompes, les agitateurs, les exhausteurs, etc. Ce dispositif est très avantageux au point de vue de l'économie de frais d'exploitation et de la diminution de main-d'œuvre.

En terminant nous ferons ressortir l'intérêt qu'il y a à suivre les progrès réalisés dans le domaine de la fabrication des extraits tanniques en faisant remarquer qu'il n'est pas impossible que ces données, tirées de la pratique industrielle, ne soient un jour applicables au traitement des produits indigènes malgré leur faible teneur en matières tannantes.

Progrès réalisés dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fabrication des extraits tannants

Par **M. W. Appelius.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie* **1905**, p. 161.)

Les progrès évidents réalisés dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fabrication des extraits tannants fournissent un exemple frappant des résultats que l'on peut attendre de la collaboration de la science et de la pratique industrielle. L'étude des réactions complexes qui s'accomplissent pendant le tannage a d'abord été entreprise par Knapp, Eitner et von Schrœder. Grâce à l'exemple de ces chercheurs, l'industrie du cuir possède aujourd'hui toute une série de chimistes possédant à la fois une bonne instruction scientifique et de sérieuses connaissances pratiques ; ce qui leur permet de contribuer efficacement à l'étude et au perfectionnement des procédés de cette industrie.

Pendant les premières années, l'analyse des matières tannantes et des extraits s'effectuait par les méthodes les plus diverses. Comme ces méthodes ne fournissaient nullement des résultats concordants, il en résultait des réclamations incessantes des fournisseurs et des contestations interminables avec les acheteurs.

Les infatigables travaux de l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir, association à laquelle se rattachent la plupart des chimistes de tannerie, ont eu pour résultat l'élaboration d'une méthode type fournissant des résultats concordants, si l'on a soin d'observer toutes les précautions minutieusement indiquées. Cependant, on doit reconnaître que la méthode par filtration sur la poudre de peau n'est pas sans présenter encore quelques inconvénients.

Procter a étudié comparativement les méthodes les plus usitées pour le dosage des matières tannantes et à la suite de ces travaux, l'Association internationale a décidé de conserver la méthode à la poudre de peau, en tenant compte du fait qu'elle est presque partout employée en Europe et que ses membres l'employaient déjà. On décida, en outre, de n'employer que la poudre de peau de Fribourg, poudre qui est mélangée de 15 à 20 % de cellulose, conformément à la proposition de Cerychs. L'acidité de la poudre de peau ne doit pas dépasser 0,15 % (calculé en acide acétique) ; en outre, le « facteur » peau ne doit pas dépasser 5 milligrammes.

On doit se servir d'un filtre en forme de cloche allongée (environ 9 centimètres de longueur et 2,7 cent. de largeur) ; cette forme possède certains avantages sur la forme ronde autrefois employée. Weiss (2) a proposé de se servir de poudre de peau préalablement traitée par l'alun de chrome.

Cette modification a été étudiée par Procter (3), Faesseler (4), Appelius, Schweitzer, etc. Elle n'est pas

(1) En ce qui concerne la description de ces appareils nous renvoyons le lecteur à l'article original, la présence des figures qui l'accompagnent étant indispensable à sa compréhension. On y trouvera, en outre, des plans d'ensemble et des dessins relatifs à une installation produisant journellement 25 à 30 000 kilogrammes d'extrait tannant

(2) *Der Gerber*, **1901**, 29.

(3) *Wissenschaftl. techn. Beilage, des Ledermarkt*, **1901**, 57.

(4) *Deutsche Gerberzeitung*, **1901**, nos 94 et 95.

sans présenter d'inconvénients et il n'existe aucune raison déterminante pour donner la préférence à la poudre de peau chromée.

Le papier employé pour la filtration possède une aussi grande importance que la poudre de peau. Il doit donner une liqueur filtrée absolument limpide, sans absorber aucune des substances solubles. Pour remplir aussi exactement que possible ces conditions, l'Association internationale a recommandé l'emploi des filtres à plis de 18 centimètres de diamètre, fabriqués par Schleicher et Schüll en papier extra résistant (*extra-hart*, n° 605). En outre, il est prescrit de rejeter au moins les 200 ou 250 centimètres cubes de liqueur filtrant en premier lieu. D'autres ont proposé d'employer des filtres n° 590 et d'avoir recours au kaolin pour obtenir une liqueur parfaitement limpide ; cette façon de faire ne présente aucun avantage car la durée de la filtration n'est nullement abrégée pour les solutions se comportant normalement sans cette adjonction. Schweitzer (1) réserve l'emploi du kaolin pour les extraits dont la filtration fournit difficilement un filtrat limpide ; mais en procédant ainsi, le temps nécessaire à cette filtration peut être de plusieurs jours, ce qui introduit de nouvelles causes d'erreur.

Procter et Blockey (2) veulent remplacer le filtre n° 605, généralement adopté aujourd'hui, par un autre, dont ils ont déterminé le coefficient d'absorption. Comme ce coefficient est très variable suivant la nature des matières tannantes filtrées, il est très difficile d'obtenir une valeur exacte. Il ne peut en résulter qu'une complication de la méthode d'analyse, complication qui n'est confirmée par aucun avantage certain.

Parker et Payne (3) remplacent depuis peu le papier-filtre par des bougies en kieselguhr analogues à celles que l'on emploie pour retenir les bactéries. Cette méthode a été présentée, en septembre 1904, à la septième assemblée générale de l'Association internationale; la filtration s'effectue rapidement et fournit une liqueur parfaitement limpide. Une commission a été nommée pour étudier cette méthode de filtration jusqu'à fin mars 1905, et pour examiner s'il y a lieu de recommander sa substitution à la filtration sur papier pour l'analyse des matières tannantes. Ces essais de filtration ont été effectués à la station allemande pour l'essai des cuirs à l'aide de bougies fournies par *Berkefeldfilter Gesellschaft* de Celle. Nous avons pu nous rendre compte par nous-même de la commodité de cette méthode ; les essais sont encore poursuivis, et, s'il ne se manifeste pas de difficultés imprévues, on peut admettre que les bougies filtrantes remplaceront avantageusement le papier-filtre pour cette application. Il faut espérer que l'on éliminera radicalement ainsi les causes d'erreurs qui se manifestent souvent avec la méthode actuelle de filtration.

Kœrner a proposé de remplacer la poudre de peau par la caséine et a obtenu ainsi de bons résultats.

Wislicenus (4) a cherché récemment à substituer l'alumine, préparée dans certaines conditions, à la poudre de peau. Cette alumine est préparée par l'oxydation de l'aluminium mis au contact de traces de mercure ; elle est très légère et possède une surface considérable et une structure particulière, raisons pour lesquelles, son pouvoir absorbant est beaucoup plus élevé que celui de l'alumine ordinaire. L'oxyde d'aluminium et la caséine possèdent l'avantage de pouvoir être obtenus sous une forme parfaitement déterminée et, avec une composition chimique bien connue, ce qui n'est nullement le cas de la poudre de peau. L'étude de cette méthode n'est pas encore assez avancée pour que l'on puisse formuler un jugement définitif sur la valeur de ce corps pour l'analyse des matières tannantes.

Les chimistes américains ont adopté une méthode d'analyse qui diffère essentiellement en quelques points de la méthode ordinaire par filtration sur la poudre de peau. Ce procédé (5) a recours à la poudre de peau chromée que l'on agite, dans des conditions bien déterminées, avec la solution de tanin.

On a proposé un grand nombre d'autres méthodes pondérales ou volumétriques basées sur la précipitation des matières tannantes par un corps approprié. Toutes ces méthodes présentent un même inconvénient : on ne parvient pas à obtenir un précipité présentant une composition constante. En outre, les tanins d'origines diverses sont des corps qui possèdent un poids moléculaire différent. Ces observations s'appliquent en particulier à la méthode de Creuzel (6) reposant sur l'insolubilité de la combinaison de l'analgésine (diméthyl-phényl-pyrazolone) avec le tanin.

Corminbœuf estime que ce procédé est tout à fait inexact.

Le procédé de Thompson (7), reposant sur l'emploi de l'eau oxygénée, ne possède pas plus de chances d'être employé dans la pratique courante. La méthode de Russo (8) effectue le dosage des matières tannantes à l'aide des sels ferriques ; elle pourrait peut-être s'approprier à la détermination de la pureté des tanins.

Parker et Payne (9) ont publié récemment une nouvelle méthode pour l'analyse du tanin et des matières tannantes sur laquelle ils fondent les plus grandes espérances. La réaction fondamentale sur laquelle elle est basée est la suivante : l'anhydride digallique et l'hydroxyde de calcium en grand excès forment un sel basique insoluble.

$$C^{14}H^{10}O^{9} + 4\,Ca(OH)^{2} = C^{14}H^{10}O^{9}Ca^{4}(OH)^{8}$$

L'anhydride de l'acide gallique constituerait, d'après ces auteurs, le principe actif de la majeure partie des substances tannantes ; 1 gramme d'anhydride gallique exigerait, d'après la réaction précé-

---

(1) *Collegium*, **1902**, 97, 141.
(2) *Collegium*, **1902**, 119.
(3) *Collegium*, **1904**, nos 120, 249.
(4) *Collegium*, **1904**, nos 115, 204 et *Monit. scientif.*, **1904**, p. 899.
(5) Méthode officielle américaine, *Collegium*, **1902**, 74.
(6) *Chem. Ztg. Repert.*, **1902**, p. 174.
(7) *Collegium*, **1902**, 334. *Chem. Ztg.*, **1902**, 108.
(8) *Z. anorg Chem.*, **1902**, p. 717.
(9) *Collegium*, **1904**, 261, 275 et *Chem. Ztg. Repert.*, **1904**, n° 25.

dente, 125 centimètres cubes d'une solution de chaux préparée à l'aide d'un sirop de sucre. Pour appliquer ce principe, la solution de matières tannantes doit d'abord être précipitée à l'aide d'une solution de gélatine préparée dans certaines conditions et dénommée « colline » par les auteurs. Le précipité obtenu par la *colline* est desséché, puis pesé et, d'après sa teneur en azote, on pourrait calculer la quantité de cuir que l'extrait tannant ainsi analysé peut former. Suivant la coloration qui se manifeste lorsque la solution, privée de son tanin, est additionnée d'eau de chaux, on pourrait, d'après les auteurs, caractériser les différentes matières tannantes et reconnaître leurs mélanges éventuels. A notre avis, la valeur pratique de cette méthode ne peut encore être appréciée, car nous ne possédons pas encore assez de données expérimentales. En outre, le principe même du procédé n'est pas suffisamment établi.

Kœrner [1] a poursuivi ses travaux sur les bases scientifiques de la tannerie. Il considère le tannage comme le résultat d'une action superficielle non réversible, sans supposer cependant que le cuir achevé soit une solution solide. Partant de cette hypothèse, il déduit, par des considérations simples, que la vitesse du processus doit être proportionnelle à la concentration de la solution tannante et inversement proportionnelle au degré de saturation de la peau. Pour contrôler l'exactitude de cette hypothèse, il la formule par l'équation :

$$\frac{dX}{dt} = K (S - X) (a - X)$$

X étant la quantité de substance tannante (exprimée en grammes) absorbée dans un temps déterminé t, t le temps en heures, a la quantité de matières tannantes contenue dans la solution, S la quantité maximum de tanin qui puisse fixer la peau et K une constante. On déduit de cette équation la formule suivante :

$$K = \frac{1}{t (a - S)} Ln \frac{(a - m) S}{(S - m) a}$$

dans laquelle m représente la quantité de tanin absorbée dans un temps déterminé. En appliquant cette formule aux expériences effectuées pas v. Schrœder et Faessler avec de la poudre de peau et des solutions de tanin, on obtient des nombres donnant une valeur à peu près fixe à la constante K. Mais cette concordance n'est approximative que pour les solutions d'une concentration de 1 $^0/_0$ au maximum. La vitesse diminue considérablement pour les solutions plus concentrées, ce que l'auteur attribue à l'augmentation des phénomènes de diffusion. Il espère arriver par ce moyen à définir numériquement les propriétés des différentes matières tannantes et à fournir ainsi des bases sûres pour l'analyse et la détermination de la valeur pratique des tanins.

Fahrion a publié un travail très intéressant et plein de vues nouvelles sur la théorie de la formation du cuir [2]. Le même auteur a publié également un court article sur le *dégras* [3] constitué par des oxyacides gras. Enfin, il a fait breveter un procédé de tannage rapide [4] basé sur sa théorie de formation du cuir ; les peaux sont traitées par l'eau oxygénée, ce traitement pouvant s'effectuer avant, pendant ou après le tannage.

Paessler [5] a fait connaître les résultats de ses recherches sur la conservation des extraits de myrobolane. Il n'y a pas lieu de redouter la séparation de matières tannantes altérées et, par suite, la perte de tanin, ce qui n'est pas le cas des sauces de myrobolane qui se décomposent au bout de quelques temps de conservation.

Lepetit [6] relate l'action d'une addition de sulfite ou de bisulfite de sodium aux extraits de québracho. Ces extraits sont ainsi partiellement décolorés et rendus beaucoup plus faciles à dissoudre, ce qui fait disparaître un de leurs plus grands inconvénients. Ces nouveaux produits seront certainement fort bien accueillis par les tanneurs.

Klenk a fait breveter aux Etats-Unis (n° 734889) un procédé pour l'obtention d'extraits tannants solides, solubles à froid.

Zacharias [7] emploie les dérivés de l'étain pour tanner rapidement la peau. Dans une conférence, Hegel [8] a décrit les nouveautés inaugurées dans le domaine du tannage au chrome. Stiasny [9] a communiqué quelques méthodes pratiques pour la détermination rapide de la valeur des solutions de sels de chrome pour le tannage.

Dreher [10] décrit les applications des sels de titane en teinture et en particulier pour la teinture du cuir.

Kauschke [11] donne la description des méthodes de teinture actuellement employée pour le cuir et les soumet à un examen critique.

Nierenstein [12] émet quelques conjectures, d'ailleurs purement hypothétiques, sur la constitution des tanins

D'après lui, la division des matières tannantes en dérivés du pyrogallol et dérivés de la pyrocatéchine est celle qui satisfait le mieux aux exigences de la technique. Il croit que les tanins dérivent tous d'une substance fondamentale qui dénomme *tannon* et que les tanins doivent être considérés comme des acides *oxytannoniques*.

---

(1) Contribution à la connaissance des bases scientifiques de la tannerie (III). Supplément au quatorzième rapport annuel de l'école de tannerie de Fribourg (Saxe).
(2) *Z. angew Ch.*, **1903**, 665 et *Monit. scientif.*, **1904**, p. 112.
(3) *Z. angew. Ch.*, **1902**, p. 1261. — (4) *Brevet français*, n° 328853.
(5) *Deutsche Gerberzeitung*, **1903**, n° 122, *Collegium*, **1903**, p. 369.
(6) *Chem. Industrie*, **1903**, 221. *Collegium*, **1903**, p. 225.
(7) D. R. P. 144093. — (8) *Chem. ztg.*, **1903**, p. 33. — (9) *Gerber*, **1903**, p. 33.
(10) *Chem. Ztg.*, **1903**, p. 175. — (11) *Collegium*, **1903**, p. 32. — (12) *Collegium*, **1904**, n° 137.

Faessler (1) a publié deux travaux très intéressants et dignes de retenir l'attention ; le premier sur la composition, le second sur la facilité d'altération des sauces préparées à l'aide de différentes matières tannantes ou extraits tannants.

Dans un travail étendu et complet, Eitner (2) jette un coup d'œil d'ensemble sur la théorie et la pratique du procédé de tannage au chrome.

Sur la technologie de l'extrait de quebracho.

Par **M. A. Junghahn.**

Chemische Industrie, p. 617, **1904**.)

Il y a moins de 25 ans que l'on importe de l'Amérique du Sud le bois de quebracho et ses extraits et ses produits ont rapidement pris une grande importance en Allemagne, en Angleterre et dans tous les pays qui produisent moins de matières tannantes qu'ils n'en consomment. Ils sont très recherchés pour la fabrication des cuirs supérieurs et par le fait de leur prix relativement peu élevé proportionnellement à leur teneur en tan. Mélangé à d'autres matières tannantes végétales, le quebracho fournit un cuir excellent.

On vend le bois de quebracho en fragments d'écorce ou de cœur, mais la plus grande partie de la production est traitée pour extraits. Souvent les tanneries fabriquent elles-mêmes les extraits dilués ; mais les extraits plus concentrés, toujours plus recherchés en raison de l'application toujours plus intense des méthodes de tannage rapide, sont fabriqués dans des usines spéciales. Et ce n'est pas seulement dans l'Argentine, pays d'origine du quebracho, que ces usines s'installent, c'est aussi en France, en Italie et dans d'autres contrées qu'elles commencent à créer une industrie florissante.

Il est évident que ce travail en grand permet une utilisation plus complète du bois que dans les tanneries. Par extraction rationnelle du bois de quebracho, dont la meilleure qualité est, dans ce cas, le « Gran Chaco », on est arrivé à obtenir, en extrait à 25° Bé , les 50 °/0 du poids du bois. Mais, comme nous le montrerons, en raison de sa teneur en résine, cet extrait qui renferme 6-7 °/0 de matières insolubles, n'est pas pratiquement utilisable. On doit donc s'en tenir à un rendement de 42-43 °/0 si l'on veut obtenir un produit utilisable en tannerie. Nous renvoyons à l'article de Buhler (voir précédemment) pour ce qui concerne l'appareillage employé dans la fabrication de ces extraits.

L'extrait de quebracho est vendu sous forme liquide, pâteuse ou solide. Il se dissout facilement dans l'eau et l'on peut en préparer ainsi des sauces à la concentration voulue.

Les matières tannantes du quebracho, dont la nature est encore tout à fait inconnue, sont les unes facilement, les autres difficilement solubles dans l'eau froide, ces dernières forment la résine de quebracho qui correspond au rouge de chêne, au rouge de quina et autres phlobaphènes. L'extraction du bois de quebracho s'effectue à 100° et même souvent au-dessus de 100° sous pression, aussi l'extrait commercial est-il un produit excessivement riche en phlobaphènes, dépassant, à ce point de vue, tous les autres tans.

D'après Boettinger (*D. chem. Ges.*, XVII, 1127, XX, 760), à qui nous sommes redevables d'intéressantes recherches dans ce domaine, ces phlobaphènes participent beaucoup au tannage. Mais comme ils ne sont solubles que dans l'eau chaude et les cuvées riches en tanin, une proportion notable se dépose lors du refroidissement et est perdue pour le tanneur. Une faible quantité s'en dépose aussi sur les peaux, augmentant un peu le rendement en cuir. Mais cet avantage a sa contre-partie, ce dépôt obstrue les pores et les canalicules de la peau et ralentit l'absorption des matières tannantes et, par conséquent, la formation du cuir. Une trop forte proportion de phlobaphènes est donc nuisible dans tous les procédés de tannage rapide, en particulier dans la méthode en tonneaux.

Le but du fabricant d'extraits doit donc être d'obtenir un produit pauvre en phlobaphène, dit « soluble à froid », dont le titre en matières insolubles ne dépasse pas 0,8-1,2 °/0. Mais les extraits complètement solubles, donnant avec l'eau froide un liquide limpide, sont moins avantageux en pratique que ceux qui renferment une certaine proportion de phlobaphènes. Pour arriver à ce résultat il y a deux méthodes qui sont toutes deux pratiquées : précipiter les matières peu solubles et en purifier l'extrait ou transformer ces matières en produits facilement solubles.

Le procédé de purification le plus simple consiste à laisser reposer l'extrait suffisamment dilué et refroidi et à soutirer le liquide surnageant. On perd ainsi des quantités notables de tan. On a donc cherché à précipiter les résines par addition de certains sels métalliques. En même temps on devait précipiter à l'état de laques insolubles ou transformer en combinaisons plus claires les matières colorantes qui communiquent au cuir une couleur rouge peu agréable. Ces deux desiderata n'ont pas toujours été atteints et, suivant le mode de purification, on a obtenu soit les extraits décolorés, par élimination de la matière colorante, soit les extraits clarifiés, par élimination des résines ; les procédés atteignant le double but fournissent enfin les extraits clarifiés et décolorés.

Il y a déjà 20 ans qu'on a préconisé l'emploi des sels d'aluminium. Dontreleau et Cie (D. R. P. 32632) employaient l'hyposulfite d'aluminium, qui, lorsqu'on chauffe la lessive, se décompose en acide sulfureux agissant comme décolorant, et alumine qui forme avec les colorants des laques insolubles. Dontreleau et Cie revendiquaient aussi l'emploi du sulfite d'aluminium et des sels qui peuvent en produire par double décomposition, comme le sulfate d'aluminium et le sulfite ou le bisulfite de soude.

---

(1) *Collegium*, **1904**, p. 116 et 117 ; p. 277, 284 et 293.
(2) *Der Gerber*, **1900, 1901** et **1902.**

A. H. Schenk (D. R. P. 71309) a cherché à éviter les pertes forcées en tanin et la formation d'acide sulfurique qui résultent de ce procédé en traitant les sauces par le sulfate d'alumine et l'hydrate de baryte; alourdies encore par le sulfate de baryte, les laques qui se forment avec l'alumine à l'état naissant doivent se déposer rapidement. A. Fölsing (D. R. P. 53398 et 55113) emploie les sels d'antimoine. S. Landini (D. R. P. 56304) le nitrate de plomb, E. Roy (D. R. P. 71638) le ferrocyanure de potassium. Enfin on a souvent employé en grand l'albumine du sang d'abord préconisée par Gondolo.

Tous ces procédés conduisent au but cherché d'une façon plus ou moins complète ; mais tous ils ont l'inconvénient de causer des pertes pouvant atteindre 18 $^0/_0$ en matières tannantes, aussi les extraits ainsi préparés sont-ils fort chers.

C'est pour cela que depuis 10 ans l'industrie s'est tournée d'un autre côté. Par l'emploi de carbonate de soude ou de potasse, de borax, d'ammoniaque ou d'autres agents à réaction alcaline on a cherché à solubiliser les phlobaphènes lors de l'extraction. Les extraits ainsi préparés étaient, il est vrai, plus solubles mais ils conservaient leur aspect épais et résineux et leur couleur rouge brun, et ils n'ont pu se répandre en raison de la teinte désagréable qu'ils communiquaient au cuir. En outre, en présence d'acide ou d'autres sauces acides, ils laissaient précipiter une forte proportion de matières insolubles ; or, le tannage acide est fort souvent employé.

Ce n'est que par l'emploi des sulfites qu'on est parvenu à fabriquer des extraits de quebracho facilement solubles et utilisables. Déjà les sulfites ont été recommandés en 1876 par James Folley (U. S. A. P. 178919 et 193443), mais c'était uniquement pour conserver et décolorer les sauces que l'on prépare avec les extraits de noix de galle, de sumac, de myrobolane, de mimosa etc., procédé usuel depuis nombre d'années en Europe. Earnshaw Brandley (U. S. A. P. 174110 employa d'abord l'acide sulfureux libre, mais ce n'était que pour décolorer l'extrait de Hemlock pour lequel on emploie, en Amérique, les matières tannantes les plus importantes.

Ce n'est que beaucoup plus tard, en 1897, que l'usine Lepetit, Dollfus et Gausser, à Milan et Garessio (D. R. P. 91603 et demande d'addition L. 16890, IV (28 *a*), arriva à obtenir des extraits solubles et stables aux acides en traitant par les sulfites l'extrait ordinaire peu soluble de quebracho. Cette opération qui s'effectue dans des conditions que nous indiquerons plus loin a pris une importance technique considérable et constitue, comme le procédé Gondolo, un des plus grands progrès industriels en tannerie. Les brevets, américains sus-mentionnés ne pouvaient être indiqués comme antériorités puisqu'au moment de leur apparition le quebracho était encore inconnu ; il ne fut introduit, et pas sous ce nom, en Europe qu'en 1876 par Dubosc propriétaire d'une fabrique d'extraits au Havre.

Néanmoins il y avait un grand intérêt au point de vue technique et au point de vue légal à savoir si l'on pouvait obtenir les mêmes extraits solubles à froid de quebracho en suivant les brevets américains au lieu d'employer le brevet allemand 91603 et son certificat d'addition. C'est pour résoudre cette question que j'ai fait une série de recherches expérimentales à l'action des sulfites sur les matières tannantes du quebracho. Pour éclaircir le sujet, je donnerai d'abord les revendications des brevets visés :

Brevet américain 178919. Procédé de décoloration et de conservation des solutions de matières tannantes consistant dans le mélange de solutions diluées ou concentrées des extraits de Hemlock ou d'autres écorces avec des sulfites de soude, potasse, chaux, ammoniaque et alumine, séparément ou en combinaison, sous forme solide ou de solution.

Brevet américain 193443. Procédé de préparation des extraits tanniques consistant à lixiver les écorces avec de l'eau renfermant du bisulfite de chaux en dissolution.

Brevet allemand 91603. Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes et tannantes à partir des colorants et des tans naturels, et leurs extraits de fustique, de fusain, de quercitron, de quebracho, de hemlak et de pin, caractérisé par l'action sur les extraits de ces bois ou sur ces bois eux-mêmes, des sulfates et bisulfites alcalins, à la température de 100-150°, éventuellement sous pression.

Addition L. 16890 IV (28 *a*). Une nouvelle forme d'exécution du procédé protégé par le brevet 91603, pour sa préparation d'extraits de quebracho solubles à froid à partir des extraits peu solubles, caractérisée par le fait qu'on chauffe un certain temps à 85-90° et qu'on acidifie ensuite les extraits clarifiés faiblement alcalins obtenus en chauffant l'extrait peu soluble avec du sulfite neutre de sodium.

Il était difficile de réaliser en petit une cristallisation industrielle, celle-ci comprenant 12 batteries de diffuseurs et plus pour effectuer au laboratoire l'extraction absolue du quebracho. Après plusieurs essais préliminaires, je me résolus à extraire le bois par ébullition à plusieurs reprises avec de l'eau ou, ce qui est plus rapide, de l'alcool à 50 $^0/_0$.

Des essais comparatifs montrèrent qu'on obtient le même rendement dans les conditions suivantes :

Essai 1.

En extrayant onze fois à l'eau bouillante, par une ébullition de chaque fois 3/4 d'heure, 300 grammes de bois de quebracho broyé avec chaque fois 750 grammes d'eau.

Essai 2.

En extrayant quatre fois, par une ébullition de chaque fois 1 heure, 300 grammes de bois avec chaque fois 750 centimètres cubes d'alcool dilué.

Par évaporation dans le vide on obtint la première fois 155 grammes, la seconde fois 159 grammes d'extrait à 25° Bé. Les deux extraits avaient même aspect et étaient également peu solubles. Le rendement correspondait aussi à la marche industrielle.

Dans les essais suivants on traita chaque fois 300 grammes de bois dans les conditions suivantes :

Essais 3-8.

On extrayait 300 grammes de quebracho exactement comme dans l'essai 2 avec chaque fois 3 litres d'alcool dilué, additionné de quantités déterminées de bisulfite ou de sulfite de soude afin de voir si, dans ces conditions, on arrivait à des extraits plus solubles. L'addition de sulfite se faisait pour la plus forte part lors de la première extraction. On réunissait chaque fois les résultats des quatre extractions, et on évaporait le tout dans le vide jusqu'à 25° Bé. Le tableau I ci-dessous montre les résultats obtenus :

TABLEAU I

Essai N°	Addition : Grammes de bisulfite à 36° Bé				Total	Grammes pour 100 gr. de bois	Rendement en extrait à 25° Bé	Rendement réel
	I	II	III	IV	(grammes)	(parties)	(grammes)	(grammes)
III.	2	1	1	1	5	1,66	165	158
IV.	22	12	10	6	50	16,66	210	138
V.	40	20	10	10	80	26,66	242	127
		Grammes Na^2SO^3						
VI.	2	1	1	1	5	1,66	170	156
VII.	22	12	10	6	50	16,66	212	124
VIII.	40	20	10	10	80	26,66	340	119

Il résulte de ce tableau que le rendement en extrait fort est en apparence plus élevé lorsqu'on emploie le bisulfite. Mais en réalité la quantité de sel ajouté élève la densité du produit obtenu, il faut donc tenir compte de ce point, c'est ce qui a été fait pour les chiffres indiqués sous la rubrique rendement réel. On voit ainsi que l'addition de bisulfite diminue le rendement en abaissant notablement la solubilité des matières tanniques dans l'alcool.

On arrive au même résultat en employant le sulfite, même si la réaction est légèrement basique. Il faut donc qu'une partie de l'extrait, et vraisemblablement la moins soluble, soit restée dans le bois. Pour vérifier cette supposition on fit les trois expériences suivantes :

Essai 9.

On a extrait 300 grammes de bois de quebracho à l'alcool dilué exactement dans les conditions indiquées pour l'essai 2. Le bois fut ensuite lavé avec 300 centimètres cubes d'alcool et soigneusement desséché, son poids fut alors trouvé égal à 185 grammes.

Essai 10.

On répéta la même opération en ajoutant seulement 32 grammes de sulfite de soude. Le poids du bois extrait fut trouvé égal à 190 grammes, soit 5 grammes de plus que dans l'essai précédent.

Essai 11.

On répéta l'essai 10 en remplaçant le sulfite par 32 grammes de solution de bisulfite à 08° Bé. Le bois extrait après extraction et dessiccation pesait 194 grammes, soit 9 grammes de plus que dans l'essai 9.

Ces résultats montrent que de notables quantités des matières tanniques peu solubles restent dans le bois lorsqu'on l'extrait en présence des sulfites. Naturellement les rendements ont aussi été, dans les essais 10 et 11, moindres que dans l'essai 9.

Tous ces essais montrent donc que l'extraction en présence des sulfites est imparfaite et que le rendement en extrait est plus faible qu'avec le dissolvant pur. Les extraits obtenus dans les essais 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 et 11 n'étaient pas solubles dans l'eau froide en un liquide limpide. Cependant ceux des essais 3, 4, 5, et 11 obtenus en présence de bisulfite étaient moins résineux que les autres mais difficilement solubles dans l'eau froide Les extraits préparés dans les essais 7, 8 et 10, avec addition de sulfite, étaient plus solubles que les précédents, mais leur dissolution était trouble, de plus ils n'étaient pas stables aux acides et laissaient déposer un abondant précipité lorsqu'on les additionnait de bisulfite, d'acide acétique ou d'acide sulfurique dilué.

On peut donner deux explications de ces phénomènes.

a) Les extraits 7, 8 et 10 ont été formés en laissant dans le bois une forte proportion de produits peu solubles, cela en raison de la forte proportion de sulfite, ils sont donc pauvres en ces produits.

b) Le sulfite neutre a réagi comme l'aurait fait un alcali libre et a solubilisé partiellement les produits peu solubles.

Il est vraisemblable que ces deux facteurs agissent simultanément.

Essai 12.

Pour déterminer à quelle température les extraits obtenus dans les essais 1-8 se solubilisent, on en chauffa en tube scellé des échantillons de 30 grammes et cela dans les conditions suivantes :

1 . . . . 3 heures à 80°
2 . . . . » à 100°
3 . . . . » à 130°

Le tableau II résume les résultats obtenus.

Comme on le voit, même à 130°, les extraits 3 et 6 restent peu solubles et résineux ; on ne peut donc en aucun cas obtenir des extraits facilement solubles avec les quantités de sulfite indiquées dans les brevets américains 178(19 et 193443. Dans ceux-ci on indique, en effet, d'ajouter une once (soit 28,3 gr.) de sulfite par gallon (soit 4,2 litres) d'eau servant à l'extraction. Or, avec 12 diffuseurs on emploie 250 litres d'eau pour extraire 100 kilogrammes de quebracho et on obtient 48-50 kilogrammes d'extrait peu soluble à 25° Bé. Il en résulte, pour mes essais, un emploi de 5 grammes de sulfite pour 300 grammes de bois de quebracho.

TABLEAU II

Extrait N°	Renfermant gr. $NaHSO^3$	Après 3 heures à 80°	Après 3 heures à 100°	Après 3 heures à 130°
3	5	Peu soluble, neutre	Peu soluble, neutre.	Peu soluble, neutre.
4	50	» »	Solution trouble, précipité avec $NaHSO^3$.	Facilement soluble neutre, précipité avec $NaHSO^3$.
5	80	Solution trouble, acide, précipité avec $NaHSO^3$.	Facilement soluble, solution trouble, préc. avec $NaHSO^3$	Facilement soluble neutre, trouble avec $NaHSO^3$.
	Na^2SO^3			
6	5	Peu soluble, neutre.	Peu soluble, neutre.	Peu soluble, neutre.
7	50	Solution trouble alcalin, précipité avec $NaHSO^3$.	Facilement soluble, alcalin précipité avec $NaHSO^3$.	Solution claire, alcalin ne précipite pas avec $NaHSO^3$.
8	80	Solution trouble, alcalin, précipité avec $NaHSO^3$.	Facilement soluble, alcalin trouble avec $NaHSO^3$.	Solution claire alcalin, ne précipite pas avec $NaHSO^3$.

En aucun cas il n'a suffi de 3 heures de chauffe à 80° pour rendre les extraits susceptibles de former une solution claire. A 100°, ce résultat a été obtenu pour les seuls extraits 7 et 8 mais ils n'étaient pas devenus absolument stables aux acides. Ce n'est qu'à 130° que le même résultat a pu être atteint pour les extraits 4 et 5.

Par suite de l'action du sulfite lors de l'extraction, ainsi que nous l'avons dit, les extraits 4, 5, 7 et 8 ne renfermaient pas la totalité des matières solubles du quebracho et devaient donc se transformer plus facilement en extraits clarifiés. On institua donc des essais sur l'extrait ordinaire difficilement soluble de bois de quebracho, afin de se rendre mieux compte de l'effet de la température.

Essai 13.

On mélangea 200 grammes d'extrait avec 50 grammes d'une solution de bisulfite à 36° Bé et on remplit 5 tubes scellés qu'on chauffa au bain d'huile à 130°. L'effet obtenu par 1, 2, 3, 4 et 5 heures de chauffe est indiqué dans le tableau III.

La durée maximum n'ayant pas permis d'obtenir un produit ne donnant aucun trouble par addition de bisulfite, on chauffa encore deux heures à 130° et l'on obtint ainsi un extrait absolument stable.

TABLEAU III

	Produit obtenu	Avec $NaHSO^3$	Réaction
1. Après 1 heure de chauffage . .	Moins épais, solution trouble	précipité	Acide
2. » 2 » . .	» »	»	»
3. » 3 » . .	Solution presque claire	faible »	»
4. » 4 » . .	Solution claire	» »	»
5. » 5 » . .	»	pas de »	»

Les deux essais suivants furent encore faits pour étudier l'action du sulfite sur l'extrait ordinaire peu soluble de quebracho.

Essai 14.

On traita au bain-marie, à 60-63°, durant 10 heures 100 grammes d'extrait avec 17,5 gr. de sulfite de soude, en prélevant un échantillon toutes les demi-heures. Le tableau IV résume les résultats obtenus :

TABLEAU IV

Durée de chauffe à 60°-63	2 h. 1/2	5 heures	7 h. 1/2	10 heures
Solubilité de l'extrait dans l'eau froide .	Facilement soluble, trouble	Presque limpide	Limpide	Limpide
Action du bisulfite et des acides	Fort précipité	Précipité	Précipité	Précipité

Essai 15.

On répéta l'essai 14 en portant seulement la température à 80-83° et en prélevant un échantillon toutes les 1 heure un quart. En 5 heures, on obtient ainsi un extrait stable au bisulfite et à l'acide acétique mais qui précipite encore par l'acide sulfurique dilué. Au bout de 7 heures il devint stable à ce dernier réactif. Le produit obtenu fut enfin mélangé, suivant les indications données dans la demande de brevet L. 16890 IV (28 *a*), avec 10 grammes d'une solution de bisulfite, et constitua ainsi un extrait absolument clarifié, soluble à froid et stable aux acides. Le tableau V résume les détails de cet essai.

Il s'agissait encore de savoir si, en évaporant simplement dans le vide l'extrait peu soluble additionné de sulfite, on pouvait obtenir des extraits solubles. Deux expériences furent effectuées pour décider de ce point.

TABLEAU V

Durée de chauffage	1 h. 1/4	2 h. 1/2	3 h. 3/4	5 heures	7 heures
Solubilité dans l'eau froide.	Presque clair	Clair	Clair	Clair	Clair
Action du bisulfite. . . .	Assez fort précipité	Faible précipité	Pas de précipité	Pas de précipité	Pas de précipité
Action de l'acide sulfurique dilué	» »	» »	Précipité	Précipité	» »

Essai 16.

Une lessive à 7° B[6] préparée avec 100 grammes d'extrait et la quantité voulue d'eau fut additionnée de 17,5 gr. de sulfite et évaporée dans le vide à 60-65° ; le produit obtenu, rouge brun, se dissolvait facilement dans l'eau froide en donnant un liquide trouble. Il précipitait fortement avec le bisulfite ou les acides.

Essai 17.

On opéra exactement comme pour l'essai 16 en remplaçant seulement le sulfite par 17,5 gr. de solution de bisulfite. Le produit obtenu était plus clair et un peu moins résineux mais il n'était nullement facilement soluble ni clarifié. Le précipité s'augmentait encore par addition d'acide. On ne peut donc obtenir par ce moyen des extraits solubles à froid et stables aux acides.

Nous disons donc pour résumer succinctement les expériences qui précèdent :

En employant les quantités de sulfite indiquées dans les brevets américains 178919 et 193443 on ne peut arriver à aucun résultat satisfaisant. Mais même en employant des quantités plus considérables de ces sels, ni lors de l'extraction, ni par évaporation dans le vide, on ne peut obtenir des extraits clarifiés, solubles à froid et stables aux acides ; cela en raison soit de la température trop basse, soit de la dissolution trop grande des sauces.

Pour obtenir des produits solubles à froid, stables aux acides et à réaction acide, possédant toute la valeur technique recherchée par le tanneur, on peut procéder des deux façons suivantes :

a) Chauffer directement, notablement au-dessus de 100° et sous pression l'extrait ordinaire peu soluble avec une quantité suffisante de bisulfite de soude, c'est-à-dire suivre les indications du brevet allemand 91603.

b) Chauffer au-dessus de 75° l'extrait ordinaire de quebracho avec la quantité suffisante de sulfite de soude et l'acidifier ensuite, c'est-à-dire suivre les indications de la demande de brevet L. 16890 IV (28 *a*). Dans ce cas on peut effectuer l'opération en chaudière ouverte, comme un exemple en est donné dans le brevet allemand 91603, sans jamais atteindre 100°.

La seule explication qu'on puisse donner de cette modification particulière que subit l'extrait de quebracho, c'est que, sous l'influence des sulfites, les matières tanniques se transforment en d'autres combinaisons possédant d'autres propriétés. Pour vérifier cette hypothèse on a effectué les essais comparatifs suivants :

Essai 18.

Le tableau VI montre les propriétés de l'extrait ordinaire et de celui obtenu en chauffant l'extrait ordinaire à 130° pendant 7 heures avec du bisulfite (Tab. III, 6) et retraité suivant la demande de brevet L. 16890 IV (28 *a*). Les réactions des deux extraits avec l'émétique à 1/100 et le sulfate de cuivre dilué sont aussi totalement différentes, le premier précipite et pas le second.

TABLEAU VI

Extrait	Viscosité	Eau froide	H^2SO^4	$NaHSO^3$	Couleur
Brevet 91603 et demande le 16890.	Très liquide	Clarifié	Pas de précip	Pas de précip.	Jaune clair
Ordinaire	Epais	Partie soluble	Fort précipité	Fort précipité	Jaune foncé

ESSAI 19.

En chauffant l'extrait ordinaire à 130° avec du bisulfite, ce ne sont pas seulement les combinaisons peu solubles qui sont solubilisées, les produits solubles eux aussi sont modifiés. Pour vérifier ce point on sépara de l'extrait peu soluble les parties solubles par l'eau froide et on concentra le liquide obtenu dans le vide jusqu'à 25° Bé. Cet extrait, naturellement facilement soluble dans l'eau froide, précipitait fortement par le bisulfite et les acides, ce que ne font pas les extraits clarifiés préparés au sulfite.

ESSAI 20.

Des essais comparatifs de teinture sur coton mordancé, avec l'extrait peu soluble d'une part et d'autre part avec les extraits obtenus soit au moyen du bisulfite, soit au moyen du sulfite avec addition subséquente de bisulfite, montrèrent que la teinte obtenue avec ces derniers est notablement plus claire que celle que fournit le premier.

Des essais comparatifs de tannage sur des peaux préparées de même façon montrèrent que le cuir obtenu avec les extraits au sulfite a une teinte jaune agréable alors qu'il est brun jaune avec l'extrait peu soluble à froid.

Tous ces essais montrent que les extraits clarifiés solubles à froid, préparés au moyen des sulfites, renferment les matières tannantes à l'état de combinaisons nouvelles, vraisemblablement d'acides sulfoniques, ce qui confirme les hypothèses de Lepetit qui, par voie analytique, a décelé dans ces extraits du soufre organique combiné (*Z. chem. Ind.*, **1903**, 221). Rappelons à ce sujet la demande de brevet autrichien A. 6058/01 de M. G. Klenk qui cherche à combiner l'effet des sels d'aluminium et des sulfites pour obtenir des extraits solubles à froid. Il n'atteint, d'après ses expériences, que partiellement son but. Nous avons d'abord procédé en suivant exactement les indications de sa demande de brevet.

ESSAI I.

On traite 1 litre de sauce de quebracho à 4° Bé, chauffée dans une chaudière munie d'un agitateur avec 0,3 gr. de sulfate d'alumine. Le liquide prend une coloration jaune brun. On ajoute ensuite, en continuant l'agitation, 4 grammes de solution de bisulfite à 36° Bé. Après refroidissement on laisse reposer durant un jour. Il se sépare ainsi, au fond du récipient, un précipité épais, jaune brun, de matières tanniques peu solubles. Après dessiccation à 100°, ce précipité pesait 46 grammes. Le liquide fut évaporé dans le vide, à 60°, jusqu'à la densité de 25° Bé. On en obtient ainsi 157 centimètres cubes. La quantité initiale correspondant à 225 centimètres cubes, la perte est donc de 30 $^0/_0$.

L'extrait lui-même se distinguait de l'extrait ordinaire par sa couleur jaune brun et sa grande solubilité, mais il n'était cependant pas absolument soluble à froid ; il précipitait aussi par addition d'acide sulfurique dilué. Il restait à déterminer les causes qui provoquent la précipitation des 46 grammes de matières peu solubles et favorisent la solubilisation de l'extrait. C'est à quoi ont servi les essais suivants :

ESSAI II.

On traita, comme dans l'essai II, 1 litre de solution de quebracho à 4° Bé, mais sans ajouter de sulfite ou de sulfate d'alumine. Après repos on trouva un précipité pesant sec 40 grammes.

ESSAI III.

On traita le liquide limpide obtenu comme dans l'essai II par 0,8 gr. de sulfate d'alumine et 4 grammes de bisulfite. Après repos il se forme un précipité pesant sec 4,6 gr., soit bien peu comparativement au sultat de l'essai II.

ESSAI IV.

Le liquide clair, obtenu sans l'action de produits chimiques dans l'essai II, fut évaporé dans le vide jusqu'à 25° Bé ; il occupait alors 160 centimètres cubes ; c'est donc un rendement au moins aussi bon que celui qu'on obtient par l'emploi du procédé Klenk. La solubilité du produit n'était pas non plus inférieure à celle de l'extrait 1.

La clarification de l'extrait est donc due surtout à l'agitation pendant la chauffe et au repos subséquent, tandis que le sulfate d'alumine et le bisulfite n'agissent que fort peu. Le sulfate d'alumine tend cependant à faire virer l'extrait au jaune. On sait depuis longtemps que les extraits D (décolorés) renferment excessivement peu de sels d'alumine. Les fabriques françaises d'extraits ont aussi recommandé par circulaire l'addition d'un peu d'alun pour jaunir un peu l'extrait. Les extraits préparés au bisulfite sont plus sensibles que les autres à l'alun et jaunissent plus pour une même quantité de ce sel ; aussi dans la teinture du cuir à l'alizarine, colorent-ils plus fortement en jaune les parties alunées. L'acide sulfureux formé par le bisulfite ne peut solubiliser les matières tanniques peu solubles, ni la température ni la concentration n'étant suffisantes pour que la réaction se produise.

Enfin Max Hœnig (D. R. P. 152236) emploie les sulfites et l'acide sulfureux mais uniquement dans le but de décolorer les extraits. Son procédé est caractérisé par l'emploi des solutions chaudes de bisulfite provenant de la fabrication de la cellulose comme liquide extracteur. Il utilise ainsi d'une part les matières tanniques que renferment ces solutions et d'autre part il se sert de l'acide sulfureux qu'elles contiennent comme agent décolorant.

On voit par ces quelques pages les progrès importants accomplis au cours de ces dernières années dans le domaine de la technique de la fabrication des extraits, notamment par la préparation d'extraits sulfitiques solubles à froid.

Méthodes actuellement employées pour l'analyse du tanin et influence qu'elles ont sur la fabrication des cuirs.

Par M. **John R. Mardick.**

(*Journal of the Society of chemical industry*, XXIII, **1904**, p. 1187.)

L'introduction des extraits de tannin dans les tanneries américaines est une nouveauté et demande une grande surveillance dans la fabrication pour obtenir de bons cuirs.

Toutes les méthodes employées actuellement pour l'analyse des tanins sont empiriques. Les tanins ne forment pas avec les peaux un composé défini chimiquement. En réalité, l'action du tanin sur les peaux est surtout d'ordre physique, dans le genre de l'osmose. Primitivement, les méthodes empiriques d'analyses avaient été créées pour le tanneur. Mais maintenant les recherches faites pour l'analyse du tanin s'occupent peu du fabricant, et ont peu de rapport avec la fabrication des peaux et on peut dire qu'elles n'ont d'autre but que de rendre des services aux fabricants d'extraits de tanin. Nous savons maintenant la quantité de tanin que contient un extrait, et nous laissons au manufacturier le soin de savoir la quantité de cuir qui peut être obtenue avec cet extrait.

Les résultats donnés dans les laboratoires ne concordent pas avec ceux obtenus dans les fabriques. Ainsi, dans les laboratoires, on se servira de solutions faibles contenant 3 grammes de tanin par litre, alors que la plupart des solutions de la fabrication sont plusieurs fois plus concentrées. Les résultats, c'est que, dans les laboratoires, des corps qui ne sont pas des tanins se dissolvent et agissent sur la poudre de peau spongieuse et augmentent ainsi le chiffre trouvé, alors que dans les tanneries ces corps restent insolubles et ne sont pas absorbés par les peaux. En outre, dans les tanneries, la température varie de 7°,2 à 24°, alors que les analyses ont lieu entre 20° et 38°. Il résulte, de ce que l'analyse est faite en liqueur concentrée avec une température et une quantité de poudre de peau qui changent les conditions de la tannerie, que les pourcentages de tanin ne correspondent pas du tout. Dans le laboratoire on agite 15 grammes de poudre de peau (45 grammes une fois mouillée) violemment avec une solution contenant 1 gramme de matières solides correspondant à 6 centigrammes de tanin. Naturellement, cette grande quantité de poudre de peau absorbe non seulement les tanins mais aussi une partie des corps étrangers, tels que l'acide gallique et des matières solubles introduites pour empêcher la précipitation des corps insolubles dans l'extrait liquide. Toute cette matière absorbée est comptée comme tanin. Aussi les tanneurs ne peuvent pas faire de cuir proportionnellement aux chiffres trouvés par les chimistes. Si les méthodes analytiques du tanin doivent être empiriques, il faut au moins qu'elles correspondent aux procédés récents mis en pratique.

Le tannage en fosses occasionne une perte de 15 $^0/_0$ de tanin, alors que dans les procédés modernes la perte n'est que de 5 $^0/_0$. Pourquoi perdrait-on une aussi grande quantité de tanins, alors que la perte totale dans la fabrication n'est que de 3 à 4 $^0/_0$? Si on analyse, sans chauffer, suivant la méthode officielle américaine, et en diluant seulement le contenu d'une fosse dans laquelle on a mis une quantité définie de tanin, amenée à marquer 10°, et laissée pendant 4 jours au repos, on n'obtiendra pas le pourcentage de tanin primitif par suite de l'augmentation des corps non tanins et des résidus insolubles. Suivant la méthode officielle d'analyse, on dissout 5 à 6 grammes dans 1 litre, et en conséquence les résidus et les non-tanins se dissolvent. Dans l'analyse, beaucoup des matières non tannifères et insolubles sont absorbées par la poudre de peau ; d'où les résultats élevés remarqués. Dans le tannage moderne rapide, où les extraits sont chauffés de 38° à 52° puis mis en contact avec les peaux partiellement tannées, la perte est minime parce qu'une partie des matières non tannifères et insolubles sont incorporées à la peau. Nous ne pouvons pourtant pas soumettre à cette température le produit des fosses.

Il y a deux définitions du tanin. D'après le fabricant d'extrait, c'est tout principe végétal qui peut être absorbé par la poudre de peau à la température et à la concentration employées dans le laboratoire. Et suivant le tanneur c'est toute écorce ou autre astringent qui se combine avec la fibre des peaux dans les conditions normales de la tannerie, pour donner du cuir. Les tanins trouvés à l'analyse servent-ils réellement en entier à former le cuir? Comme on vend aux tanneurs des extraits où des matières non tannifères, telles que l'acide gallique et autres, sont calculées comme tanins, ils n'ont jamais pu obtenir de résultats concordants avec la quantité d'extrait employée. Ainsi, par exemple, 100 livres d'extrait à 25 $^0/_0$, qui devraient fournir 60 livres de cuir (en tenant compte de l'huile et de l'eau), dans la pratique n'en donnent que 50 livres à peine dans les meilleures conditions. Cette différence nous a conduit à étudier cette question, et nous sommes arrivés à cette conclusion que les extraits contiennent de 1 à 5 $^0/_0$ de tannin en moins de ce qu'ils devraient contenir.

Une solution marquant 5° fut préparée avec de l'extrait de marronnier et fut traitée par macération

par 20 grammes de poudre de peau mouillée (contenant 75 % d'eau), bien agitée et les grumeaux écrasés contre les parois du verre avec une spatule. En 15 minutes, la poudre de peau avait absorbé tout le tanin disponible pouvant faire du cuir. Le filtrat limpide fut essayé avec une solution à 1 % de gélatine et 10 % de sel (cette solution étant exacte à 0,005 % près). On n'obtint aucune réaction du tanin. On reprit 100 centimètres cubes de la liqueur avec 20 grammes de poudre de peau, et le tout fut agité pendant 10 minutes au moyen d'un agitateur mécanique. Analysé suivant la méthode officielle, on obtint un résultat de 0,75 à 1 % plus fort que le précédent. Puisqu'il n'y avait pas de tanin dans le filtrat, l'excès obtenu avec cette dernière méthode provient forcément de matières non tannifères.

On fit de nouveau macérer six solutions de même concentration avec chacune 20 grammes de poudre, pendant respectivement 1/4, 1/2, 3/4, 1, 1 1/2 et 2 heures. Dans les 5 derniers cas, l'absorption des non-tannifères augmenta de 1/4 à 1 %. Dans le cas des extraits solides, la différence fut de 1,5 à 3 %. On dosa par la méthode de macération les corps suivants :

	Garanti %	Trouvé	Trouvé
Matières solides totales	—	31,00	40,20
» » solubles	—	33,88	38,77
» non tannifères	—	9,80	14,23
Tannins	—	24,05	24,56
Matières spéciales insolubles	25	0,50	1,43

Ces expériences furent répétées avec d'autres extraits de diverses marques. On trouva que parmi ces extraits ceux qui étaient garantis pour 25 % de tanin n'en contenaient que 24 %, et ceux marqués 26 % en contenaient à peine 25 %.

Nous croyons que la méthode par macération donne de meilleurs résultats que la méthode par agitation. Mais les plus grandes différences proviennent de la concentration des solutions ou de la quantité prise pour l'analyse, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut. En employant trois fois plus d'extrait que dans la méthode officielle habituelle, nous avons obtenu les résultats suivants, et nous trouvons que notre méthode approche de 0,25 à 0,500 près les nécessités pratiques de la tannerie.

	Extrait de chataignier		Extrait mélangé		Quebracho	
	méthode modifiée	méthode officielle	trouvé	garanti pour	méthode modifiée	méthode officielle
Matières solides totales	40,82	40,92	78,52	79,00	47,76	47,76
» » solubles	36,87	39,00	76,58	79,00	39,50	43,55
» non tannifères	14,00	15,02	15,03	10,60	8,13	7,95
Tannins	22,87	23,98	61,55	68,40	31,57	35,58
Matières spéciales insolubles	4,05	1,92	1,94	—	8,16	4,12

Parmi toutes les méthodes d'analyse du tanin, la plus simple et celle qui paraît devoir donner les meilleurs résultats, est la méthode officielle de l' « Association of American official agricultural chemists ». Récemment, Parker et Payne ont indiqué une méthode dans laquelle on titre les solutions de tanin par la chaux, qui forme un composé insoluble avec l'acide digallique. En outre, Wislicenus conseille (*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, mai 1904) l'emploi de l'alumine au lieu de la poudre de peau. La précision de ces deux dernières méthodes n'ayant pas encore été suffisamment essayée, nous porterons notre attention sur la méthode officielle.

Critiques de la méthode officielle américaine. — (1) Pendant l'agitation, une partie de la poudre de peau se dissout (ceci dépend de la concentration de la solution), et il y a absorption de matières non tannifères.

(2) On emploie pour l'analyse une trop petite quantité de matière (3 grammes de tanin pour 1 000 centimètres cubes) et une trop grande de poudre de peau. Ce qui a pour conséquence une plus grande absorption par la poudre de peau, d'acide gallique et de non-tanins. La solution de tanin devrait contenir 10 grammes de tanin par litre.

(3) L'opération faite à la température de la pièce occasionne une erreur très appréciable. L'analyse devrait être faite à 20°, ce qui correspond à la température moyenne de la tannerie.

(4) Quand on chrome la poudre de peau, 3 grammes de chrome pour 100 grammes de poudre de peau sont une quantité insuffisante pour la rendre insoluble. Pour chromer, il est préférable d'employer un sel de chrome basique, sulfate ou chlorure, à raison de 1 % d'oxyde chromique Cr^2O^3 pour 100 grammes de poudre de peau.

F. Kopecky (*Collegium*, **1904**, p. 211 à 214) dit : « La puissance absorbante de la poudre de peau varie en sens inverse de la quantité de chrome, mais si elle n'est pas suffisamment chromée, la solubilité augmente surtout dans les liqueurs acides. »

Dans toutes les circonstances, la poudre de peau absorbe les non-tanins. Mais nous voudrions perfectionner la méthode pour réduire au minimum cette absorption des non-tanins et de l'acide gallique. Nous proposons les améliorations suivantes dans l'analyse des matières tannifères.

Préparation de la poudre de peau. — Faire digérer, pendant 2 heures, 100 grammes de poudre de peau dans 1 litre d'eau, ajouter 8 grammes d'alun de chrome transformé antérieurement en sulfate basique par ébullition, dans 25 à 50 centimètres cubes d'eau, avec 1 gramme de cristaux de soude ; après

12 heures, presser dans un linge et laver 5 fois à l'eau distillée. Ajouter 10 centimètres cubes à la dernière addition d'eau, et laisser reposer 2 heures avant de presser. Au moyen d'une presse enlever le plus d'eau possible et employer 25 grammes de cette poudre de peau pour l'analyse, et de 1 à 2 grammes pour déterminer la quantité d'eau restante.

Quantité de matière. — Pour l'analyse, nous recommandons les quantités suivantes :

ECORCES

Sapin noir du Canada	50 grammes
Ecorce de Chêne	50 »
Bois de chêne	100 »
Bois de Quebracho	35 »
Sumac	25 »
Tan épuisé	100 »
Amazona	25 »

EXTRAITS

Bois de chataignier	40 grammes
» Quebracho (solide)	15 »
» Quebracho (liquide)	30 »
» Gambier	20 »

Après avoir extrait les matières tannifères de ces corps, on pourrait amener les solutions à 1 000 centimètres cubes mesurés à 20°.

Total des solides. — Bien agiter la solution, prendre 50 centimètres cubes à 20°, évaporer dans une capsule plate tarée (6 inches de diam. sur 1 inche de hauteur) (1) et faire sécher de 102° à 103° pendant 3 heures.

Solides solubles. — A 1 gramme de kaolin lavé ajouter 5 centimètres cubes de solution tannifère, agiter jusqu'à mélange complet, puis ajouter 100 centimètres cubes de la même solution, agiter et jeter sur un filtre (Schleicher et Schull, n° 590, 15 centimètres de diamètre). Maintenir le filtre plein, rejeter les premiers 100 centimètres cubes et évaporer les 50 centimètres cubes suivants au bain-marie, et sécher à l'étuve de 102 à 103°.

Matières non tannifères. — A 25 grammes de poudre de peau on ajoute 100 centimètres cubes de solution de tanin. On agite, on écrase les grumeaux contre les parois du récipient. On laisse reposer pendant 10 minutes, puis on agite pendant une demi-minute ; on laisse de nouveau reposer pendant 15 minutes, on agite de nouveau ; on jette sur un linge fin plié en deux. On presse pour chasser le plus possible de liquide, on filtre de la même manière que pour les solides solubles ; on évapore 50 centimètres cubes au bain-marie, on sèche de 102 à 103° pendant 3 heures.

Tanins. — On les obtient en retranchant des solides solubles les matières non tannifères corrigées.

Eau. — 100 moins le total des solides donne l'eau.

Essai du filtrat des matières non tannifères. — A 5 centimètres cubes de filtrat limpide de matières non tannifères, on ajoute dans un tube à essai 5 centimètres cubes d'une solution salée à 10 %, ajouter en faisant couler le long des parois du tube 1 centimètre cube de solution de gélatine de Nelson. Un léger louche laiteux indique la présence de tanin.

Précautions. — *a*) Dans tout le travail quantitatif de l'analyse du tanin, il faut éviter l'évaporation tant dans l'entonnoir que dans le récipient du filtrat. *b*) Après l'évaporation au bain-marie, les capsules qui contiennent le tanin doivent être séchées de 102° à 103° pendant 3 heures, et ne doivent être pesés qu'une fois. *c*) Dans l'analyse du sumac, de la gambie, du myrobolane, du quebracho et autres liquides amers, laisser en contact la solution de tanin pendant un temps plus long (60 minutes au lieu de 30) en agitant de temps à autre.

Acidité des liquides tannifères. — Dans la tannerie, le rapport du tanin à l'acide dans les liquides a une importance capitale, car le succès dans la fabrication du cuir dépend de l'ajustage correct du rapport de ces deux constituants. On obtient du cuir cassant quand il y a moins de deux fois plus de tanin que d'acide dans les cuves et les fosses. Il en est de même quand les liquides de fusée contiennent moins de trois fois plus de tanins que d'acide. Pour mieux faire comprendre, les acides et les tanins augmentent des cuves et fosses jusqu'aux liquides de sortie. Alors l'acide reste stationnaire, et les tanins atteignent 3 à 4 %.

Les meilleurs résultats sont obtenus quand il n'y a pas plus de 0,5 à 0,6 % d'acide dans les fosses, tandis qu'il doit y avoir plus de 1 % de tanin dans les fosses ou dans les cuves.

En lessivant l'écorce, quelques fabricants d'extraits emploient des sels alcalins, ce qui diminue l'astringence des liquides, et du bisulfite de sodium qui empêche la formation, par fermentation, d'acides organiques pendant le repos des liquides dans les fosses ; en conséquence, on est obligé d'ajouter de l'acide pour rappeler les tanins à l'activité. Les sels alcalins se combinent aux acides gallotaniques et forment les sels alcalins de ces acides. Dans le but de rendre la liberté à ces acides, on est obligé d'ajouter de nouvelles quantités d'acides, ce qui augmente les dépenses. Ceci explique pourquoi certains extraits, qui ne paraissent pas alcalins, absorbent, quand on les ajoute, les acides lactique et acétique.

Analyse de l'acidité. — L'analyse de l'acidité des liquides tannifères est encore un élément important. La méthode officielle pour titrer l'acidité dans les liquides tannifères (Jusée, etc.) en décolorant par

(1) 150 millimètres de diamètre pour 25 millimètres de hauteur.

du noir animal, puis titrant avec un alcali (avec la phénolphtaléine comme indicateur), est lente et inexacte. Le noir animal et le papier filtre absorbent les acides. La décoloration n'est complète qu'en chauffant au réfrigérant à reflux. La nuance foncée produite par le titrage à l'alcali et l'acide carbonique de la solution rendent la phénolphtaléine moins exacte en tant qu'indicateur, et ceci gêne le titrage. La méthode suivante, qui est employée sur le continent et quelquefois aussi en Amérique, est indiquée comme méthode de confiance et rapide pour la détermination de l'acidité.

On prend 25 centimètres cubes de la solution de tanin, et on titre avec une solution N/10 de KOH; ajouter l'alcali 1/2 centimètre cube à la fois, en prendre 1 goutte avec un agitateur, et toucher un papier bleu de tournesol. Procéder ainsi jusqu'à ce que le papier de tournesol ne change plus de couleur (employer du papier très sensible et de bonne qualité). La solution prend une teinte de plus en plus foncée au fur et à mesure de la neutralisation, et la coloration rouge du papier de tournesol disparaît, petit à petit, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement, ce qui indique la fin de l'opération. On peut mieux voir encore la fin de l'opération en opérant sur les papiers bleu et rouge, et en prenant le point intermédiaire. De cette façon on peut faire une opération en 5 ou 10 minutes. Cette méthode est exacte à 0,02 % près.

Evaluation de l'acide tannique au point de vue de la teinture et de l'impression des tissus.

Par **M. Walter S. Williams.**

(*Journal of the society of chemical industry*, vol. XXIV, p. 877, **1905**.)

Les matières tannifères, employées à l'heure actuelle pour la teinture et l'impression sur tissus, sont : l'acide tannique commercial, le sumac, le cachou et le gambier, les deux premiers étant de beaucoup les plus importants.

On trouve le sumac sur le marché, soit sous forme d'extrait, soit sous forme de poudre. La poudre contient de 15 à 20 % d'acide tannique et contient également une certaine quantité de matière colorante, ce qui le rend inapplicable comme mordant pour les teintes claires ou légères sur la fibre de coton. La couleur de la poudre varie du jaune brillant au vert clair ; elle doit être exempte de grumeaux et de toute espèce de traces d'humidité.

L'analyse du sumac doit porter sur l'acide tannique, l'eau, les cendres et les falsifications. Pour ces dernières, un examen de la cuticule de la plante, au microscope, est une méthode rapide pour les découvrir. Cette méthode est due à Lamb (*Journ. society of dyers and colourists*, XV, p. 60 et XX, p. 265) et a également été longuement exposée et étudiée dans un excellent article de Priestman publié dans le *Journal of the society of chemical industry*, (**1905**, p. 231). Le poids d'eau et celui des cendres peuvent être obtenus par les méthodes habituelles et l'acide tannique par les méthodes analytiques.

L'extrait de sumac est aussi très employé. Sous des formes plus ou moins blanchies, on le vend sous le nom d'extrait incolore de sumac Le procédé habituel, de juger la qualité par le poids, n'est pas un critérium de sa valeur comme contenu en acide tannique. Il est nécessaire de faire une analyse ou un essai pratique pour déterminer leur véritable valeur comme mordant. Comme le teinturier emploie le sumac surtout pour les teintes foncées et généralement emploie les sels de fer comme agent fixateur, on pourra obtenir un bon résultat en faisant un essai préliminaire semblable au procédé de teinture qu'on est sur le point d'exécuter.

Le cachou, le gambier et d'autres corps semblables sont employés par le teinturier bien plus à cause de leur pouvoir colorant et d'autres propriétés utiles que pour le tanin qu'ils contiennent. Le meilleur moyen de se rendre compte de leur valeur est de faire un essai pratique, à la fabrique ou dans le laboratoire.

L'acide tannique commercial est le plus généralement obtenu par extraction de la noix de galle ; le plus pur et le moins coloré est extrait des noix de galle du Japon et de la Chine. On en distingue plusieurs espèces, les trois plus communes sont obtenues respectivement par extraction au moyen de l'éther, l'alcool et l'eau. Le tanin extrait au moyen de l'éther se présente sous l'aspect d'une poudre floconneuse, légère; il est généralement plus pur que celui obtenu par l'une des deux autres méthodes. Les extraits faits au moyen de l'eau ou de l'alcool sont évaporés à sec et la masse résultante, broyée en une poudre qui est le tanin du commerce. Cette dernière espèce de tanin est sujette à être pas mal colorée et à contenir des matières étrangères telles que graisse, matières goudronneuses ou résineuses, et cela souvent à un point tel qu'il est impossible de l'employer autrement qu'à des travaux grossiers. On emploie aussi l'acétone comme dissolvant du tanin.

Un nouveau tanin est extrait en Amérique par un procédé tenu secret et a attiré récemment l'attention tant dans ce pays que dans les autres contrées, à cause de sa grande pureté.

Les soi-disant « Cristaux d'acide tannique » doivent leur aspect cristallin à leur mode de séchage. On les fait tomber en petites gouttes, alors qu'ils sont encore humides, sur un cylindre chaud tournant.

Pour le dosage des matières tannifères, les tables et la manière de procéder indiquées par Procter (*Journ. of the society of chemical industry*, **1894**, p. 187) pourront servir dans tous les cas sauf pour les produits mélangés.

En outre de l'acide gallotannique, le produit commercial contient diverses quantités de glucose, de chlorophylle ou autre matière colorante, d'huile volatile, de matières résineuses ou goudronneuses, d'acides gallique et ellagique et enfin une certaine quantité d'eau. L'amidon et la dextrine peuvent aussi s'y trouver à titre de falsification. L'acide gallotannique y entre de 70 à 90 % mais on trouve souvent

des produits qui n'en contiennent que 50 °/₀. Allen a mentionné que parmi les tanins qui lui ont passé par les mains de très rares échantillons consistaient entièrement en acide gallo-tannique.

Dans l'analyse des tanins, le point important est l'échantillonnage. Il est en effet évident qu'il faut que l'analyse porte sur un échantillon représentant bien la masse d'où on l'a tiré, sans quoi l'analyse, si bien faite qu'elle soit, ne donnera que des résultats sans signification. Comme le tanin est universellement transporté en barriques, cela facilite l'échantillonnage. Si le chargement est petit, il vaudra mieux prendre un échantillon de chaque baril. On se servira pour faire le prélèvement d'un tube qui pourra traverser le baril de bout en bout, et qu'on introduira à environ un tiers du diamètre du bord extérieur du baril. Pour de grands chargements, il suffira de prendre un échantillon sur chaque troisième baril et pour de très grands chargements, il suffira de prendre un échantillon sur chaque cinquième baril. Les échantillons ainsi obtenus devront être bien mélangés, ramenés à un volume raisonnable en les divisant par quatre de la manière habituelle, et conservés dans des bouteilles bien bouchées à l'abri de l'air jusqu'à examen.

Si on désire des chiffres précis, il faudra évaluer l'eau par dessiccation dans le vide sur de l'acide sulfurique. Toutefois peu de laboratoires d'usines possèdent les appareils nécessaires. Aussi pourra-t-on se contenter de sécher pendant 2 heures à 2 heures 1/2 à 95° pour avoir des résultats suffisamment précis pour la plupart des cas. L'échantillon à sécher ne doit pas former dans la fiole à peser une couche de plus de 7 millimètres d'épaisseur ; en outre, il ne faut pas se servir de produit desséché pour faire le reste de l'analyse. Les résultats obtenus en employant des portions de tanins desséchés varient entre eux et diffèrent du tanin non desséché et du tanin calculé d'après d'autres essais.

Soit en employant de l'acide tannique pur pour faire des liqueurs titrées ou bien en analysant le produit commercial, j'ai reconnu qu'il valait mieux peser d'un seul coup, dans un flacon bouché à l'émeri, les diverses quantités nécessaires pour le dosage de l'eau et pour les solutions destinées au titrage de l'acide tannique. On prend alors, comme valeur du tanin sec, le même pourcentage dans toutes les pesées. On voit dans la table qui suit l'effet d'un long séchage. Les résultats sont les moyens obtenus avec deux acides purs différents et un acide commercial de bonne qualité. On semble pouvoir expliquer la plus grande durée pour la dessiccation de ce dernier par son plus grand état compact.

Effet de la durée dans la dessication de l'acide tannique

Durée	Poids °/₀ du poids primitif			Durée	Poids °/₀ du poids primitif		
	Acide tannique pur A	Acide tannique pur B	Acide tannique commercial		Acide tannique pur A	Acide tannique pur B	Acide tannique commercial
heures				heures			
1	92,2	92,2	—	2 3/4	92,0	—	—
1 1/2	92,1	91,6	94,2	3 1/4	92,1	—	—
1 3/4	92,0	—	—	3 1/2	—	—	94,3
2	92,0	91,4	—	3 3/4	92,2	—	—
2 1/4	91,9	—	—	5	92,4	91,7	—
2 1/2	—	91,6	94,1				

Des échantillons de tanins examinés par l'auteur, provenant de façon évidente d'extraction à l'eau, contenaient des quantités tellement grandes de matières résineuses ou goudronneuses accompagnées le chlorophylle, qu'ils devenaient nuisibles tant au teinturier qu'à l'imprimeur sur étoffes. On peut rechercher rapidement ces matières en faisant bouillir avec un poids égal d'acide acétique et en laissant refroidir. S'ils s'y trouvent en quantités notables il se rassemble à la surface une masse épaisse, poisseuse.

Les autres corps, que nous avons mentionnés comme étant présents dans le tanin, n'ont pas grande importance à notre point de vue, sauf l'acide gallique. Cet acide est en quantité bien supérieure aux autres corps et c'est celui qu'il importe le plus d'éliminer, parmi les non-tanins, du tanin commercial. Le tartre stibié formé avec l'acide gallique forme un précipité blanc, mais ce composé est entièrement dépourvu de la propriété de former des laques avec les teintures basiques. L'acide gallique est en outre peu absorbé par la fibre du coton.

La précision et l'utilité d'une méthode analytique doivent donc porter surtout sur la séparation très exacte des acides galliques et gallotanniques.

Je crois que tout le monde reconnaîtra qu'en dépit des nombreuses et diverses méthodes existantes pour l'analyse des matières tannifères, aucune méthode générale n'existe qui soit à la fois simple et précise. Un procédé de dosage de l'acide tannique commercial paraît un problème simple mais on est loin de l'avoir résolu. Ceux qui désireront connaître les diverses méthodes proposées, en trouveront la description dans la « Commercial organic Analysis » de Allen, page 69 et suivantes, première partie du vol. III du journal de la société des « Dyers and Colorists » ou dans les colonnes du « Journal of the society of chemical industry ».

La méthode type adoptée par l'« Association of leather trade chemists » (association des chimistes du commerce des cuirs) est la méthode bien connue, à la poudre de peau, de Simand et Weiss, de Vienne, employant le filtre à poudre de peau inventé par H. R. Procter. Ce procédé probablement le plus employé dans l'industrie du cuir est incontestablement le plus rationnel. Toutefois la séparation de l'acide gallique n'est pas complète et le procédé sous ce rapport n'est pas aussi précis que pour la séparation de la gélatine. Procter déclare que la poudre de peau absorbe 78 °/₀ de l'acide gallique présent dans une solution à 1 °/₀ ; ce qui est la concentration employée dans cette méthode d'analyse.

Un procédé également important, et sur lequel je reviendrai, est la méthode de dosage du tanin par oxydation ou méthode au permanganate d'abord proposée par Löwenthal et modifiée par Procter, Hunt et d'autres.

Plusieurs méthodes volumétriques ont été proposées qui essayaient de reproduire l'action de l'acide tannique dans la teinture comme la méthode à la poudre de peau simule le tannage des cuirs.

La première de ces méthodes fut décrite par Gerland qui titra la solution de tanin par du tartre stibié en présence de chlorure d'ammonium, ce qui empêchait la précipitation des acides galliques. Richards et Palmer (*Silliman's American journal of Science* (3) XVI, p. 191, 361) ont perfectionné le procédé en substituant l'acétate d'ammoniaque au chlorhydrate et indiquèrent une nouvelle méthode pour s'assurer du terme de la réaction.

F. Becker (*Journal Soc. Dyers and Colourists*, I, 180) décrit une méthode pour doser le tanin par l'emploi d'une solution de violet méthyl contenant 5 grammes par litre. On étend 50 centimètres cubes de cette solution par 450 centimètres cubes d'eau à 50° et on titre avec une solution de tanin à 1 %.

E. Guenez propose une méthode de dosage du tanin qui serait basée sur la précipitation d'une liqueur titrée contenant 12 grammes de tartre stibié et 1 gramme de vert Poirier 4 J. E. par litre au moyen de la solution de tanin.

Ces trois méthodes et bien d'autres méthodes volumétriques ont été essayées avec succès comme méthodes comparatives, mais la difficulté de bien déterminer la fin de la réaction rend ces méthodes au maximum aussi bonnes qu'un essai de teinture bien conduit.

Après de nombreuses tentatives, j'ai trouvé satisfaisante la méthode au permanganate modifiée telle qu'elle a été décrite par Bertram Hunt (*Journal of the Society of chemical industry*, **1885**, p. 263). Je vais donner rapidement la concentration des solutions qui donnent les meilleurs résultats avec l'acide tannique et pour de plus amples détails je renverrai à l'article original :

On pèse de 1 gramme à 1 gramme 1/4 d'acide tannique et on dissout dans un litre. On met dans une capsule plate de porcelaine 15 centimètres cubes de cette solution, 30 centimètres cubes d'une solution d'indigotine et 750 centimètres cubes d'eau et on titre goutte à goutte en agitant tout le temps, avec la solution de permanganate.

La solution d'indigo est faite en dissolvant dans l'eau 5 grammes de sulfindigotate de soude ou de potasse pur, ajoutant 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et amenant à 1 litre. Il faut employer des produits purs synthétiques pour éviter les impuretés qui empêcheraient la réaction d'avoir une terminaison nette.

La solution de permanganate contient environ 1 gramme par litre. La solution saturée de sel se fait en dissolvant du chlorure de sodium pur dans l'eau distillée, puis on ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré par litre.

Pour la séparation des matières tannifères des non tannifères, on introduit dans une fiole 25 centimètres cubes de la solution de tanin avec 25 centimètres cubes d'une solution de gélatine récemment filtrée, contenant 2 grammes pour 100 centimètres cubes. On agite bien la fiole puis on ajoute 50 centimètres cubes de la solution saturée de sel marin avec 5 grammes de sulfate de baryte pur. On agite de nouveau et au bout d'un instant on filtre. Le filtrat doit être *absolument limpide* et *exempt de tanin*. Pour titrer les non-tanins on prend 60 centimètres cubes qui correspondent à 15 centimètres cubes de la solution primitive. Les meilleures gélatines contiennent toujours une petite quantité de matière oxydable réagissant sur le permanganate. Ceci nécessite toujours un essai préliminaire dans lequel on remplace les 25 centimètres cubes de solution de tanin par de l'eau distillée en même quantité.

On peut titrer la solution de permanganate par l'acide oxalique et on peut exprimer les résultats soit en acide oxalique ou bien évaluer l'acide gallotannique en se servant des valeurs équivalentes de Neubauer ou Ishikawa (*Chemical News*, XLII, p. 274). La méthode la plus rationnelle à notre point de vue est l'emploi soit d'acide gallique pur ou d'acide tannique pur qui se titrent de la même façon que le tanin, ce qui évite les erreurs dues aux différentes vitesses d'oxydation. Procter donne comme valeur équivalente 1 gramme d'acide gallique correspondant à 1,35 gr. d'acide gallotannique. Il est impossible d'obtenir de l'acide tannique exempt d'acide gallique et d'autres impuretés non tannifères ; il faut faire des corrections. Von Schrœder, à cause du pouvoir réducteur de l'acide gallique qui est plus grand que celui de l'acide tannique, contenant moins de 5 % de non tanins, divise les résultats (en centimètres cubes de solution de permanganate par 1,05. Qu'on emploie pour étalon soit l'acide tannique, soit l'acide gallique, on emploiera pour l'eau la méthode déjà décrite.

La table qui suit donne les valeurs obtenues par la méthode ci-dessus avec le même permanganate. La série des chiffres marquée B fut obtenue dans un intervalle de plusieurs années avec divers réactifs et solutions et correspondant à la même concentration de solution de permanganate, d'après les équivalents oxaliques. La concordance exacte de la valeur du tanin de diverses maisons en acide tannique dépasse ce qu'on peut exiger dans chaque groupe d'essais.

Équivalents pour 100 centimètres cubes d'une solution de permanganate suivant différents étalons

Solutions	C. P. Acide tannique	C. P. Acide tannique correction de von Schroeder	Acide gallique	Acide oxalique	Acide oxalique équivalent de Neubauer	Acide oxalique équivalent de Ishikawa
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
A	0,1266	0,1329	13,22	21,17	13,97	13,98
	—	0,1288 (1)	—	—	—	—
B	0,1266	0,1329	12,57	21,17	13,97	13,98

(1) Ce chiffre provient d'échantillons du même acide tannique antérieurement desséchés.

La justesse de la séparation à la gélatine en présence d'acide gallique seul, fut essayée au moyen d'une série d'expériences avec deux solutions de concentrations différentes. La première solution contenait un poids d'acide gallique égal à celui d'acide tannique généralement employé et ayant une puissance réductrice plus forte d'environ un tiers. La concentration de la seconde solution était les 5 centièmes de la première.

SÉPARATION A LA GÉLATINE AVEC DE L'ACIDE GALLIQUE PUR

Acide gallique reçu tel qu'il a été pesé	Non tannins trouvés comme acide gallique	Acide gallique trouvé
1,146 gr. par litre	1,091 gr. par litre	95,2 %
0,0573 » »	0,0560 » »	97,7 »

Pour une comparaison rapide de la valeur du produit, l'essai de teinture remplace approximativement les méthodes analytiques. Même dans le cas où les tanins ont été très sérieusement examinés, cet essai est un appoint très appréciable. En même temps qu'il montre la puissance du tanin comme mordant, il montre aussi la clarté et le brillant de la teinte qu'il donne. Pendant quelques années j'ai employé un perfectionnement de cette méthode pour l'examen préliminaire de l'acide tannique. Ce procédé exige une petite machine d'essai pour impression avec cylindre d'impression pour une bande assez large. Les résultats qu'on obtient sont plus précis que ceux de l'essai de teinture et les essais peuvent être faits facilement et rapidement. En décrivant le procédé, je vais donner la température et la durée des expériences que j'ai trouvées le plus commode pour mon usage personnel, mais elles peuvent être modifiées suivant les circonstances et les nécessités des diverses conditions où on les emploiera, pourvu qu'une fois qu'on s'est arrêté à un mode opératoire, on emploie le même mode pour tous les essais comparatifs.

Une pâte d'impression contenant le tanin à essayer est préparée suivant la manière qui suit et on l'imprime sur une toile de coton blanchie et séchée :

Une demi-once (15,551 gr.) d'acide tannique est dissoute dans une once (31,103 gr.) d'acide acétique et 3 onces (93,309 gr.) d'eau et on ajoute le tout à 12 onces d'épaississant.

On fait l'épaississant en faisant bouillir de 4 à 6 livres de gomme claire anglaise dans un gallon (4,543 litres) d'eau. La proportion de gomme varie suivant la quantité d'amidon non transformé qu'elle contient. On doit avoir une consistance telle qu'à l'impression le dessin soit net et sans bavures.

Tous les morceaux qu'on doit comparer sont alors passés à la vapeur d'une manière commode quelconque, puis on les fixe en les baignant pendant 15 minutes dans un bain de tartre stibié à 50° contenant une once (31,103 gr.) par gallon (4,543 l.). Ces morceaux sont alors rincés pendant 2 minutes à l'eau froide, puis 2 minutes à l'eau chaude et enfin séchés. Ce traitement doit enlever pratiquement toute la gomme ne laissant que le tannate d'antimoine et les matières colorantes qui se trouvent dans les tanins. On garde une partie de chaque essai pour comparer plus tard et le reste est teint dans un seul bain de bleu de méthylène avec les ingrédients habituels de la teinture. On enlève du bain après la teinture, on rince dans l'eau froide puis pendant cinq minutes dans l'eau chaude à 90°, on savonne légèrement, on rince et enfin on sèche.

On verra alors que les portions imprimées du tissu sont bien teintes, tandis que le reste de la pièce est seulement légèrement teinte. En comparant les parties imprimées on aura une idée bien nette de la valeur du mordant et de la clarté du ton qu'on pourra obtenir dans la pratique.

Les résultats ainsi obtenus ont été reconnus comme étant d'accord avec ceux de l'analyse, bien que naturellement pas avec la même précision. Dans la pratique on ne peut guère apprécier une différence de plus de 5 % dans la couleur. Si on le juge utile, on peut préparer une série d'échantillons types avec de l'acide tannique pur, de concentration connue. Mais on trouvera plus pratique de garder un fort échantillon de bon tanin, précédemment analysé, dans une bouteille bien bouchée et d'essayer tous les nouveaux tanins par comparaison avec lui.

Il est intéressant de mentionner ici que, quand on remplace l'acide tannique par de l'acide gallique, ucune trace de teinture basique ne se fixe sur la fibre. On ne peut donc guère accepter comme exacte la déclaration de W. P. Dreaper que « les acides tannique et gallique total donnent au point de vue du teinturier la valeur de mordant de l'extrait » (*Journal Soc. Dyers and Colourists*, XX, p. 224). Je vous fais remarquer cette erreur seulement parce que je désire recommander vivement le procédé perfectionné de Dreaper, comme étant un pas dans la bonne direction. Je suis heureux de saluer aussi comme étant un progrès le procédé de Parker et Payne (*Journal of the soc. of chem. industry*, **1904**, p. 648). Ces méthodes, basées sur la formation de composés métalliques, indiquent la direction où doit se diriger l'analyse des tanins en substituant une réaction plus définie à la précipitation avec la gélatine, la poudre de peau ou d'autres corps colloïdes.

FERMENTATIONS

Recherches sur la respiration de la levure et l'enzyme qui la provoque

Par **M. J. Grass**

(*Zeitschrift fur gesammte Brauwesen*, **1904**, 686.)

Formation et consommation de glycogène

L'hydrate de carbone de la levure emmagasiné comme Pasteur l'a d'abord constaté pendant la fermentation, ce que Errera a identifié comme glycogène, se forme dans les solutions sucrées et sa création est modifiée par diverses circonstances. A ce point de vue, Laurent, et plus tard Kayser et Boullanger ont constaté que la teneur en matière azotée, l'aération, la température, la dose de sucre, l'acidité et la nature de l'acide, la race et la présence d'alcool, changeaient plus ou moins la formation de glycogène.

La disparition du glycogène a été étudiée aussi par divers auteurs. Wiel, en 1895, montre que de jeunes cellules, ensemencées dans du moût frais, ne montrent pas encore, au bout de 5 heures, la réaction du glycogène, tandis que les cellules-mères ont consommé la leur dans ce même temps. Meissner indique (*Zentral Blatt. für Bact.*, **1900**, p. 517) que la levure en pâte, abandonnée à elle-même à la température ordinaire, produit de l'alcool et de l'acide carbonique, le glycogène disparaissant d'abord rapidement, puis lentement, et à la fin, le protoplasma ne donne plus à l'iode qu'une coloration jaune. La levure délayée dans de l'eau se comporte de même, mais plus lentement.

Henneberg (*Spiritus Ind.*, **1902**, n°s 35-39) s'est aussi occupé de la question et a montré que dans la levure, le glycogène diminue à partir des couches superficielles et d'autant plus vite que la température est plus élevée (optimum 37°) et l'accès d'air plus aisé.

Pour décider si le glycogène est vraiment utilisé comme aliment respiratoire, il faut pouvoir doser cette substance et un deuxième point comprend la recherche de l'influence exercée par les enzymes sur ce processus respiratoire. Nos recherches ont comme point de départ les phénomènes étudiés antérieurement, comme manifestations oxydasiques et auxquelles je me reporterai en temps utile.

Méthode pour le dosage du glycogène dans la levure. — On a utilisé le pouvoir d'absorption pour l'iode. Cette absorption n'est pas uniquement le fait du protoplasma, les albuminoïdes du protoplasma y participent ; mais comme le glycogène disparaît rapidement à température élevée, en présence de l'air et d'une humidité convenable, on peut déterminer la quantité d'iode absorbée, d'une part, par la levure contenant le glycogène, ensuite par la même levure, débarrassée de glycogène. La différence entre ce poids d'iode mesure la dose de glycogène.

On procède donc de la manière suivante : un poids connu de levure est traité par un volume connu de solution iodée et abandonnée, avec agitation, fréquente pendant 24 heures, ensuite on titre l'iode restant, ce qui donne l'iode absorbé — un poids à peu près égal de levure est traité de la même façon après avoir séjourné 48 heures, à 28-30°.

Pour connaître le poids de glycogène répondant à l'iode absorbé, on décante la solution iodée et agite la levure d'abord avec de l'eau, ensuite avec de l'éther, puis on la sépare. Cette levure est alors saccharifiée par l'acide chlorhydrique étendu, 10 centimètres cubes D = 1,125 pour 100 centimètres cubes eau) pendant 2 heures et demie à 3 heures à 100° au réfrigérant ascendant. La différence entre le poids de glucose trouvée dans la levure, avec et sans glycogène, donne le glycogène équivalent à l'iode absorbé.

Titrage.— On fait une solution à 10 grammes iode avec une quantité suffisante d'iodure de potassium et de l'eau, pour faire 1 litre, puis on prépare une solution d'hyposulfite de soude ($Na^2S^2O^3 + 5H^2O$) à raison de 11,661 gr. pour 250 centimètres cubes eau, et on titre l'hyposulfite par rapport à l'iode. On constate que 10 centimètres cubes de la solution d'iode, soit 0,1 gr. équivalent à 4,15 gr. de solution hyposulfite, et théoriquement cela répondrait à 0,0992 d'iode. On considère la solution d'hyposulfite comme juste.

Absorption d'iode par la levure. — On divise un levain pur de fermentation haute en quatre portions pesées et placées chacune dans un flacon bouché et portant un trait à 175 centimètres cubes. Les poids de levure sont :

I . . . 2,9976 gr. II . . . 3,8683 gr. III . . . 4,0302 gr. IV . . . 2,9463

à chaque échantillon I et II on ajoute 100 centimètres cubes de la solution d'iode à 10 grammes par litre. On agite fréquemment et au bout de 24 heures, on complète à 175 centimètres cubes — de chaque liquide clair, on fond 25 centimètres cubes et on titre à l'hyposulfite en présence de 5 centimètres cubes de solution étendus d'amidon soluble. On emploie 4,4 c. c. d'hyposulfite pour le liquide I et 3,95 c. c. pour le liquide II.

Comme on a 175 centimètres cubes de liquide, cela représente, pour le liquide I, 0,742 d'iode restant, et comme on avait mis 1 gramme d'iode, il y a eu 0,258 gr. d'iode absorbé. On déduit de là, par une simple proportion, que l'échantillon II a dû absorber 0,333 gr., or, le dosage indique 0,334 gr., ce qui montre la valeur de la méthode.

Ces deux dosages indiquent donc que la quantité d'iode absolue représente 8,6 % du poids de la levure.

Les échantillons II et IV sont maintenus 48 heures à 30°, puis traités comme précédemment. On trouve comme absorption d'iode pour 100 centimètres cubes de levure, 7,8 pour III et 8,1 pour IV. L'accord n'est pas aussi complet, et cela indique qu'il y a pu avoir des différences dans l'élimination du glycogène pour les deux échantillons. On prend comme résultat la moyenne. Ainsi 7-9 %. Il a donc disparu la quantité de glycogène répondant à 8,6–7,9 ou 0,7 gr. d'iode absorbé, pour 100 centimètres cubes de levure.

En opérant le traitement des échantillons I et IV, d'abord à l'eau et à l'éther, puis avec l'acide chlorhydrique à l'ébullition pendant 2 heures et demie, on trouve en glucose % de levure, 2,7 pour I et 0,2 pour IV; le glycogène disparu équivaut donc à 2,5 de glucose, et comme l'iode absorbé montrait entre I et IV une différence de 8,6-8,1 % ou 0,5 %, une absorption de 1 % d'iode répond à 5 % de glucose. Si au lieu de considérer seulement l'échantillon IV, on prend une moyenne entre III et IV, soit 7,9 pour l'iode absorbé, on déduit de même que 1 % d'iode équivaut à 3,6 % de glucose

En comparant de même II et III, on trouve en glucose %, 4,1 pour II et 2,1 pour III, c'est-à-dire que le glycogène disparu équivaut à 2 grammes de glucose ou à 8,6-7,8 = 0,8 d'iode ; on trouve donc ici l'équivalence de 1 gramme d'iode pour 2,5 de glucose, et en prenant la moyenne 7,9, 1 gramme d'iode équivaudrait à 3 grammes de glucose.

Comme les quantités de glycogène disparu ne sont pas les mêmes et répondent à 0,5 % d'iode dans un cas et à 8 % dans l'autre, nous prenons la moyenne, et 1,3 d'iode équivaudra à 4,5 de glucose, c'est-à-dire que 1 gramme d'iode répond à 3-4 de glucose.

La levure employée aux essais précédents contenait 32 % de matière sèche, et l'on en déduit comme quantités d'iode absorbé, et de glucose formé par saccharification :

	Iode %	glucose %	
I	27,0	8,3	ébullition de 2 h. 1/2
IV	25,3	0,7	» »
II	27,0	13,0	ébullition de 3 heures
III	24,4	6,5	» »

Cela montre que les pourcentages de glycogène sont 8,3-0,7 ou 7,6 pour le couple I et IV, et 13-6,5 ou 6,5 pour le couple II et III — cet écart semble prouver que l'hydrolyse des membranes cellulaires a pu donner aussi des sucres réducteurs, mais il ne semble pas judicieux d'augmenter la durée d'ébullition pour éviter la destruction d'une partie du sucre formé ; et en effet, en faisant une saccharification de 3 heures et demie à 100°, la dose de glucose trouvée n'augmente pas. Dans un autre essai fait avec une autre levure pure, on trouve que 1 gramme d'iode absorbé répond à 4 grammes de glucose, nous prenons donc la moyenne entre les trois déterminations : 3, 3,6 et 4 ; en tenant compte de la formule admise pour le glycogène $C^6H^{10}O^5$, nous admettons que 1 gramme d'iode absorbé équivaut à 3,2 gr. de glycogène.

Formation de glycogène. — La formation de glycogène se produit quand la levure est en activité de fermentation ; le quotient respiratoire $\frac{CO^2}{O}$ peut alors prendre une valeur infinie, et dans ce cas, il faut que la cellule possède un enzyme capable de séparer l'oxygène combiné Cet enzyme, agissant dans certains cas comme réducteur, apparaît dans ce plasma en même temps que le glycogène ; il y a donc deux phénomènes consécutifs au dédoublement de la molécule de sucre pendant la fermentation. Il me paraît nécessaire d'étudier de plus près la formation du glycogène d'après cette conception.

Il est très important, au point de vue théorique, de décider si les divers sucres sont équivalents au point de vue de la formation de glycogène, et en particulier, si dans des conditions identiques, le glucose et le fructose donnèrent les mêmes quantités de glycogène ; il faut pour cela une détermination quantitative du glycogène, et le dosage est rendu plus malaisé par ce fait que le pouvoir d'absorption de la cellule pour l'iode dépend, non seulement du glycogène, mais encore de l'état dans lequel se trouve le protoplasma.

Essai 1. — Une levure haute à 32,1 % de matière sèche est établie à l'air humide et laissée 8 heures à 30°, ce qui élimine tout le glycogène, ensuite des poids égaux, 2 grammes de cette levure sont délayés dans 50 centimètres cubes de diverses solutions sucrées, qui entrent en fermentation pendant 40 heures à 17-20°, on détermine l'iode absorbé % de levure.

Levure sans fermentation	87,3 %	d'iode
Après fermentation du glucose.	44,4	»
» du saccharose	45,3	»
» du maltose	42,3	»

Cette même levure est laissée plus longtemps à l'air et perd 60 % d'eau. On la réintroduit dans les diverses solutions sucrées ; avec le glucose, l'absorption d'iode atteint seulement 32,3 %, et ce même chiffre est formé par la saccharose.

Cette réduction du pouvoir d'absorption s'explique en partie parce que la dessiccation amène toujours la mort d'une partie des cellules, et d'un autre côté, l'état du plasma a une influence sur l'iode absorbé.

Essai 2. — Une autre levure haute à 22,2 % de matière sèche est laissée à l'air jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus de glycogène au microscope. Elle donne alors une assez forte réaction d'oxydase et se colore en brun par l'iode. On met divers échantillons de chacun 2 grammes dans des solutions de divers sucres (5 grammes avec 50 centimètres cubes d'eau), la fermentation dure 38 heures à 17° ; la

galactose ne fournit que quelques rares bulles de gaz carbonique. On trouve comme iode absorbé °/₀ de levure sèche.

Sans fermentation	28,9
» galactose	29,7
» saccharose	40,0
» fructose	40,0
» glucose	40,0

On pouvait supposer que ce chiffre de 40 °/₀ était la limite de la dose de glycogène obtenu avec les trois sucres, mais que la formation avait lieu avec une vitesse différente. Cependant, dans un nouvel essai, où la fermentation durait seulement 20 heures, pour le glucose et le fructose, ces deux sucres ont donné la même absorption d'iode.

Essai 3. — Levure haute, dont la matière sèche absorbait 33,2 °/₀ d'iode ; ce chiffre tombe à 29,7 °/₀, après que la levure a été abandonnée à l'autofermentation, et un dosage ultérieur conduit à 30 °/₀. On l'emploie à la fermentation en solution à 10 °/₀ de glucose et de fructose, pendant 6 heures à 18°. Après ce passage, les deux échantillons absorbent la même quantité d'iode, soit 35,6 °/₀. La levure contenait donc plus de glycogène qu'avant l'auto-fermentation et, d'autre part, la quantité d'iode absorbé a augmenté de 5-6 °/₀ par le passage dans les solutions sucrées.

La même levure est maintenue 24 heures à 32°, et humide, et l'autofermentation est alors terminée ; la levure fournit encore une réaction d'oxydase, assez vite en présence de carbonate de soude, mais lentement en milieu neutre. On fait comme précédemment deux fermentations.

Fermentation de 3 heures à 20°

20 c. c. de solution d'iode sans fermentation	12,6	de solution hyposulfite
» » de glucose et d'iode	12,35	»
» » de fructose et d'iode	12,35	»

Fermentation de 3 heures à 25°

20 c. c. de solution de glucose et d'iode	12,2	soit 8,6 d'iode absorbé matière °/₀ sèche
» » de fructose et d'iode	12,2	

Après une fermentation de 3 heures dans le glucose ou le fructose, ce chiffre monte de 8,6 à 9,8 °/₀ et après 3 heures et demie à 10,5 °/₀.

Je crois pouvoir conclure de ces essais que le plasma de la levure peut être constitué de façon à ce que la cellule produise la même quantité de glycogène, avec les sucres dextrogyres ou lévogyres.

Le galactose est à peine attaqué, aussi ce glycogène formé ne correspond qu'à 0,8 °/₀ d'iode absorbé et l'arabinose n'en produit pas.

Formation de glycogène en présence de chlorure de sodium

Les esais précédents, avec divers sucres, prouvent que la formation de glycogène doit être précédée du dédoublement de la molécule de sucre ; une autre confirmation de ce fait résulte de l'influence exercée par le sel marin.

Les chlorures alcalins sont qualifiés pour étudier la formation du glycogène quand la zymase est affaiblie, parce que ces sels sont moins toxiques que la plupart des autres.

Lintner (*Centralblatt für Bakt*, **1899**) a montré que le chlorure de sodium peut arrêter la fermentation et que, dans ce cas, le glycogène disparaît ; une macération aqueuse d'une telle levure réduit le Fehling, dévie à droite le plan de polarisation et fournit de la glucosazone ; cette macération contient donc du glucose.

On emploie pour la recherche une levure haute, presque exempte de glycogène, et on constate qu'elle absorbe 12,1 °/₀ d'iode pour la matière sèche à la coloration en jaune brun.

On prend trois échantillons de poids connus de cette même levure, et on ajoute au premier 50 centimètres cubes de glucose à 10 °/₀ ; au second, 50 centimètres cubes d'une solution à 10 °/₀ de glucose et 5 °/₀ de chlorure de sodium ; enfin à la troisième, la même solution de glucose, mais contenant 10 °/₀ de chlorure de sodium. On laisse les trois essais 24 heures en fermentation et on recueille le gaz carbonique dégagé, en l'absorbant par la potasse. Ensuite on chasse le gaz carbonique et à chaque liquide on ajoute 100 centimètres cubes d'iode à 1 °/₀, en complétant à 175 centimètres cubes, on en déduit pour l'iode absorbé et le gaz carbonique dégagé.

	Iode		CO^2
Glucose seul	14,4 °/₀		2,426 gr.
Glucose + 5 °/₀ NaCl	12,8 »		0,360 »
Glucose + 10 °/₀ NaCl	11,3 »		0,035 »

Ceci montre qu'en présence de chlorure de sodium, non seulement il n'y a pas eu formation de glycogène, mais encore disparition d'un reste de cette substance, équivalent à 0,8 °/₀ d'iode absorbé, et ce résultat confirme les observations de Lintner.

Notons que le glycogène, formé par la levure aux dépens du fructose, donne par saccharification par l'acide chlorhydrique un sucre dextrogyre.

Tous ces faits prouvent que le plasma de la levure ne peut former de glycogène qu'après dédoublement de la molécule de sucre effectuée à l'aide de la zymase.

La zymase peut ne pas être le seul enzyme capable d'amener les sucres à l'état voulu pour leur fixation comme glycogène ; il existe, en effet, sûrement, d'autres enzymes agissant sur les sucres ; le S. apiculatus qui utilise seulement ce glucose ne donne pas la même fermentation que la levure ; les forulas se comportent d'une manière variable.

La formation de glycogène présente d'indéniables analogies avec l'épuisement des matières de ré-

serve dans les phanérogames ; d'après mes recherches antérieures, l'embryon d'orge est capable d'absorber du glucose et de le transformer en saccharose ; le glucose peut être remplacé par du fructose, et dans les dattes en germination, le mannose est changé en saccharose.

Les cellules épithéliales du scutellum, dans lesquelles a lieu déjà cette transformation, se développent et respirent énergiquement ; dans les cellules, les conditions sont donc les mêmes que dans la levure ou plus exactement dans l'Apiculatus et le mycoderme ; les sucres simples sont décomposés, une partie changée en gaz carbonique par les oxydases, une autre est liée au plasma et séparée à l'état de saccharose, qui a le même rôle que le glycogène pour la levure.

Respiration de la levure

Dans la levure on peut suivre aisément les phénomènes de respiration, puisqu'on peut obtenir une quantité quelconque de levure à l'état pur, et que l'on peut suivre les variations des aliments respiratoires dans la méthode à l'iode et par la saccharification.

Des produits de la respiration, le gaz carbonique se détermine facilement ; mais les petites quantités d'alcool ne se laissent pas aussi aisément doser par les méthodes usuelles ; il y a, en outre, des produits accessoires dans la respiration comme dans la fermentation même.

On a limité les essais à deux points, le rapport $\frac{CO^2}{O}$ ou quotient respiratoire, et la quantité de glycogène avant et après respiration ; cette quantité a été déterminée par saccharification aux acides, et on a contrôlé les résultats par la quantité d'iode absorbée.

Méthodes de recherches. — On emploie comme récipient une fiole à essorer, c'est-à-dire présentant une tubulure latérale, reliée à un tube en U calibré et contenant du mercure, la grande branche, voisine de la fiole, porte une graduation, en élevant ou abaissant ce dernier tube, on peut régler la pression.

La fiole est munie d'un bouchon de caoutchouc à trois trous, l'un reçoit un tube avec boule à robinet, dont la tige, à l'intérieur de la fiole, supporte un petit panier de laiton, garni d'amiante humide ; les autres trous du bouchon laissent passer un thermomètre et un tube à robinet extérieur. On emploie, pour chaque essai, deux appareils semblables, exactement jaugés ; l'un reçoit 75 centimètres cubes de lessive de potasse, l'autre 75 centimètres cubes de glycérine. L'amiante humide a pour but d'empêcher la dessiccation de la levure en présence de la potasse.

On humecte par agitation les parois de la fiole avec la lessive de potasse de façon à bien retenir le gaz carbonique dégagé par respiration de la levure dans la fiole correspondante. On rétablit ensuite la pression primitive à l'aide de mercure et on peut lire le volume d'oxygène absorbé sur la grande branche graduée.

Dans la deuxième fiole, on place de la glycérine, capable d'absorber ainsi l'eau, de façon que la levure se trouve dans des conditions identiques, sauf l'absorption de gaz carbonique. On avait constaté, en effet, que soit devant la potasse, soit devant la glycérine, la levure perdait, en 3 ou 4 jours, la même quantité d'eau soit 72 %. Le deuxième récipient sert à mesurer le gaz carbonique dégagé ; il suffit de retrancher du volume total celui de l'oxygène absorbé.

Après la fin de l'essai de respiration, on emploie les deux levures, à la détermination du glycogène, soit par saccharification, soit par l'absorption d'iode.

Pour prolonger l'essai fait avec de la levure haute (28 % de matière sèche), on a laissé la respiration s'effectuer pendant 36 heures, puis ces lectures faites, on a ajouté dans chaque fiole 25 centimètres cubes d'oxygène et repris l'expérience pendant 24 heures.

Dans la première partie, on trouve que, en 35 heures et demie à 18°, 1 gramme de matière sèche de la levure absorbe 7,2 c. c. d'oxygène et dégage 11,6 c. c. de gaz carbonique.

Dans la deuxième partie, 1 gramme de matière sèche absorbe en 24 heures à 17°, 15,7 c. c. d'oxygène et dégage 13,5 c. c. de gaz carbonique, l'intensité de la respiration a donc augmenté dans le deuxième essai, et en effet la levure pour éviter toute destruction de glycogène avait été conservée à zéro.

D'autre part, un poids connu de la même levure avait été placé dans l'étuve à 30°, et dans un ballon, de façon à pouvoir absorber le gaz carbonique par la potasse, en le déplaçant par un courant d'air privé de gaz carbonique, On reconnaît que 100 grammes de matière sèche de la levure ont dégagé dans ces conditions 13 grammes de gaz carbonique et par l'absorption d'iode, avant et après la respiration, on trouve qu'il a disparu une quantité de glycogène équivalant à 2,4 gr. d'iode pour 100 grammes de matière sèche de la levure.

Dans l'essai à 19°, la dose de glycogène brûlé, répondait à seulement 0,93 gr. d'iode absorbé.

La saccharification par l'acide chlorhydrique indiquait avant la respiration, 21,2 gr. de glucose et après, 17,5 gr. de glucose, soit une quantité de 3,7 gr. de glucose équivalente au glycogène.

Discussion des résultats. — Dans la première respiration, 1 gramme de matière sèche de la levure a absorbé 7,2 c. c. d'oxygène et dégagé 11,6 c. c. de CO^2. Ces volumes répondent à l'équation :

$$(1) \qquad 4\,C^6H^{12}O^6 + 18\,O = 14\,CO^2 + 5\,C^2H^6O + 9\,H^2O$$

qui formait comme rapport O/CO^2 $\frac{7,2}{11,2}$, au lieu de $\frac{7,2}{11,6}$ trouvé.

Cette même équation nous permet de fixer, d'après le gaz carbonique dégagé, la dose de glucose consommé à la première période, et on trouve 0,026 gr de glucose.

Pour la deuxième période, cette équation (1) ne s'applique plus, mais il paraît superflu d'en établir une autre répondant au rapport O/CO^2 observé de $\frac{15,7}{13,5}$; cela serait cependant possible, en admettant la formation d'un acide, par exemple, l'acide succinique. Mais la forte réaction d'oxydase que manifeste la levure, rend vraisemblable que le glucose provenant du glycogène ait été brûlé entièrement à l'état

de gaz carbonique et d'eau. L'oxygène, absorbé en excès, par rapport à cette combustion, a pu servir soit à la formation de produits accessoires, soit à des modifications de matières azotées dans le plasma de la cellule.

Dans l'hypothèse de cette combustion complète, l'équation

(2) $$C^6H^{12}O^6 + 6\,O^2 = 6\,CO^2 + 6\,H^2O$$

montre que les 13,5 c. c. de gaz carbonique dégagés répondent à 0,018 gr. de glucose. En réunissant les deux périodes, 1 gramme de matière sèche de la levure aurait dégagé 11,6 + 13,5 ou 25,1 c. c. de gaz carbonique en consommant 0 026 + 0,018 = 0,044 gr. de glucose, c'est-à-dire pour 100 grammes de matière sèche de la levure : 4,4 gr. de glucose.

Or, dans la méthode par saccharification, on trouve une perte de 3,7 gr. de glucose.

Enfin à l'iode, on a comme équivalent du glycogène ou du glucose, consommé 0,93 gr. d'iode.

Nous trouvons donc que dans le gaz carbonique dégagé, 0,93 d'iode équivalent à 4,4 de glucose, soit pour 1 gramme d'iode 4,7 de glucose ; et d'après le glucose fourni par saccharification, 0,93 d'iode équivalent à 3,7 de glucose, c'est-à-dire que 1 gramme d'iode équivaut à 3,7 de glucose.

Dans des essais antérieurs, nous avions obtenu, comme équivalence, les trois nombres, 3 grammes, 3,6 gr. et 4 grammes de glucose pour 1 gramme d'iode absorbé.

En réunissant les deux périodes de l'essai de respiration, le rapport O/CO^2 égal à $\frac{22,9}{25,1}$ est trouvé égal à $\frac{22,9}{24,8}$ par la formule :

(3) $$5\,C^6H^{12}O^6 + 48\,O = 26\,CO^2 + 2\,C^2H^6O + 24\,H^2O$$

et on en déduit que pour 25,1 c. c. de gaz carbonique dégagé, il a été consommé 0,038 gr. de glucose ; dans ce cas, 1 gramme d'iode absorbé équivaudrait à 4,1 de glucose.

La levure qui a été étudiée à 30°, et ainsi soumise à l'autofermentation, a dégagé 13 grammes de gaz carbonique $^0/_0$ de matière sèche et l'iode absorbé est de 2,4 gr. Des déterminations précédentes, on peut déduire qu'en moyenne 1 gramme d'iode équivaut à 4 grammes de glucose, soit pour les 2,4 gr. d'iode, une consommation de 9,6 gr. de glucose ; or, l'équation suivante

$$3\,C^6H^{12}O^6 + 30\,O = 16\,CO^2 + C^2H^6O + 15\,H^2O$$

donne, pour l'équivalence de 13 grammes de gaz carbonique, un poids de glucose égal à 9,9 gr.

On ne peut nier que les différents résultats soient en bonne concordance, ce qui justifie l'hypothèse que le glycogène est changé en glucose et celui-ci transformé en gaz carbonique et doses variables d'alcool.

A mon estime, la marche du phénomène serait la suivante : par la zymase ou autrement, la molécule de sucre est déjà dédoublée, et les groupements CH (OH) sont fixés par le plasma, puis combinés à l'état de glycogène.

Mais il se forme alors peu à peu un enzyme hydrolysant qui change le glycogène en glucose, utilisé pour la respiration, comme il a été indiqué précédemment.

Quand la température monte de 17-19° à 30°, la quantité de gaz carbonique dégagé par 100 grammes de matière sèche de la levure s'élève de 4,94 gr. à 13 grammes.

Respiration de la levure après la fermentation

L'observation qu'une levure, prise dans un liquide en fermentation, peut après quelques heures absorber trois fois son volume d'oxygène engage à étudier de plus près le phénomène ; et il semble que les oxydases puissent y intervenir. On a procédé comme il suit : 20 grammes de la même levure, utilisée pour les recherches précédentes, ont été répartis dans un liquide contenant 500 centimètres cubes d'eau, 40 grammes de glucose et 20 centimètres cubes du liquide de Hayduck (25 grammes de phosphate dipotassique, 8 grammes de sulfate de magnésium et 20 grammes d'asparagine dans 1 litre d'eau). Au bout de 48 heures, la fermentation se ralentit, et on ajoute un peu de glucose et de liquide nutritif. La levure est séparée, au bout de 24 heures pour ralentir dans une atmosphère de gaz carbonique et lavée à l'eau stérilisée ; cette levure donne contre mon attente une forte réaction d'oxydase, et certaines cellules montrent des vacuoles.

Cette levure, portée dans une solution de glucose, provoque une fermentation énergique ; les cellules recueillies dans les mousses ne donnent pas en général de réaction d'oxydase ; elles n'ont plus de vacuoles, et leur plasma est granuleux. Les quelques cellules qui ont encore des vacuoles se colorent en violet par le réactif des oxydases.

Il en résulte donc que seules les cellules prises en pleine activité fermentative ne donnent pas la réaction des oxydases.

Les levures, débarrassées du liquide fermenté et donnant à l'air, avec le chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine, en présence de carbonate de sodium, une forte coloration, ont été étudiées comme respiration après élimination de l'atmosphère de gaz carbonique. On emploie à cet effet les mêmes appareils que précédemment avec une levure contenant 20 $^0/_0$ de matière sèche. Une première expérience donne en 1 gramme de matière sèche de la levure en 23 heures 1/2 :

Absorption de	34,5 centimètres cubes d'oxygène	
Dégageant de	31,9 »	de gaz carbonique

Dans un deuxième essai, pour lequel on a fait entrer 25 centimètres cubes d'oxygène dans les appareils, on obtient ainsi pour 1 gramme de matière sèche, en 19 heures :

Oxygène absorbé	11,6 centimètres cubes
Gaz carbonique dégagé	20 »

Comme comparaison, on a, avant et après fermentation :

Durée	Avant fermentation	Durée	Après la fermentation
35 h. 1/2 . . .	1er essai { 7,2 c. c. d'oxygène / 11,6 CO^2	23 h. 1/2 . . .	1er essai { 34,5 c. c. O / 31,9 CO^2
24 heures . . .	2e essai { 15,7 O / 13,5 CO	19 heures . . .	2e essai { 11,6 c. c. O / 20,4 CO^4

L'énergie respiratoire, c'est-à-dire les quantités de gaz carbonique et d'oxygène respirées par unité de temps, augmente fortement quand la cellule a été maintenue, pendant la fermentation, sans contact avec l'air.

On constate, d'autre part, que la quantité d'iode absorbée, qui était de 36,55 avant fermentation, devient 40,8 après, ce qui répond à une formation de glycogène de 13,6 °/₀ de la matière sèche de la levure.

L'affaiblissement ou la suppression de la réaction oxydatique ne dépend donc pas du glycogène, puisqu'elle se produit avec la même intensité. L'augmentation de l'énergie respiratoire n'a aucune influence directe, car la réaction dans le premier essai, après fermentation, se produisait au moins aussi forte qu'avant ; l'augmentation d'énergie respiratoire apparaît après la fermentation, c'est-à-dire dans des circonstances qui donnent lieu aussi à une réduction de la réaction d'oxydase. On a fait, à ce sujet, un autre essai : une levure haute, qui était en pleine activité de fermentation, a été prise dans les mousses, lavée à l'eau stérilisée, et soumise à l'étude respiratoire. Au bout de 15 heures, 1 gramme de matière sèche de la levure donnait 76,7 c. c. de gaz carbonique et absorbant 72,6 c. c. d'oxygène, l'absorption d'iode s'élevait à 42,5 °/₀, et la réaction d'oxydase manquait presque complètement.

En laissant cette levure à l'air, on observe les faits suivants : 1° perte d'eau ; 2° abaissement de l'iode absorbé ; 3° par saccharification, moins de glucose ; 4° la réaction d'oxydase réapparaît ; 5° l'énergie respiratoire s'abaisse beaucoup et reprend en 22 heures à 3,09 d'oxygène absorbé contre 1,98 de gaz carbonique dégagé.

Quand la perte d'eau atteint 72 °/₀ on n'a plus en 72 heures que 1,1 c. c. d'oxygène absorbé et 3,1 c. c. de gaz carbonique dégagé et la réaction d'oxydase est très nette.

Une autre levure, en pleine fermentation, donne une absorption de 55,2 c. c. d'oxygène en 24 heures pour 1 gramme de matière sèche, et pas de réaction d'oxydase.

Au contraire, cette réaction est très forte, pour une levure pressée qui en 24 heures absorbe 45,8 c. c. d'oxygène et dégage 30,2 c. c. de gaz carbonique, avec une absorption de 41,3 °/₀ d'iode.

D'après ces observations et d'autres non décrites, la réaction d'oxydase est empêchée quand l'énergie respiratoire est assez élevée, et cela arrive après une fermentation énergique ; le corps qui empêche la réaction s'élimine ensuite peu à peu par suite, la formation de ce corps paraît être en relation avec l'accroissement de l'énergie respiratoire.

Il n'est pas improbable que le corps réducteur qui empêche la combinaison de la tétraméthyleparaphénylènediamine avec l'oxygène, en prenant ce dernier, absorbe aussi de l'oxygène à travers les parois cellulaires quand la levure est laissée à l'air.

Cette combinaison avec l'oxygène est sans aucun doute produite par l'hydrogène naissant, qui peut apparaître par l'un des deux processus suivants : les albuminoïdes du plasma mettraient par une action encore méconnue de l'hydrogène en liberté, vue qui trouve un appui dans le fait observé par Hefter, que l'albumine en contact avec du soufre très divisé donne de l'acide sulfhydrique, ou bien un enzyme changerait le glycogène en glucose séparée ensuite par un autre oxygène glycolysique : il semble que, dans ce cas, les groupements du glucose par hydrolyse donneront $CO^2 + H$ d'après les formules suivantes :

$$CH^2 (OH) + H^2O = CO^2 + 5 H$$
$$CH (OH) + H^2O = CO^2 + 4 H$$
$$C.OH + H^2O = CO^2 + 3 H$$

Cet hydrogène réduit la matière colorante et forme de l'acide sulfhydrique, ou s'il n'y a pas de soufre, il se soude à l'oxygène par l'intermédiaire de l'oxydase, dans ce cas, la réaction d'oxygène manque et dans d'autres parties du plasma se produit l'action oxydante de l'oxydase.

$$2 CH^3 - OH + 5 O = 2 CO^2 + 3 H^3O$$
$$2 COH + 3 O = 2 CO^2 + H^2O$$
$$CH - OH + 2 O = CO^2 + H^2O$$

Ces réactions montrent que l'obstacle à la réaction des oxydases se produit lorsque la molécule de sucre est le plus complètement décomposée, c'est ce que montrent les recherches précédentes relatives à la formation de glycogène ; si ce dernier s'est accumulé après la fermentation, l'énergie respiratoire, c'est-à-dire la quantité d'oxygène absorbé et de gaz carbonique dégagé dans l'unité de temps, augmente fortement, le glycogène est alors saccharifié et le sucre décompose suivant les équations précédentes.

L'hydrogène n'est pas libre ; son action est reconnaissable, peu de temps après que la levure est introduite dans la solution sucrée, à ce que la réaction oxydatique n'a pas lieu.

Maintenant, si dans une fermentation énergique, l'oxygène fait défaut, l'hydrogène doit former d'autres combinaisons : cela peut se produire par décomposition du sucre lui-même :

$$2 CH^2 - OH + 2 H = C^2H^5 - OH + H^2O$$
$$2 CO - OH + 4 H = C^2H^3 - OH + H^2O$$
$$2 COH + 6 H = C^2H^5 - OH + H^2O$$

Dans ce cas, la respiration ne se fait plus et il se dégage simplement de l'alcool et de l'acide carbonique ; c'est alors une action de la zymase qui supprime la respiration. Mais dès que l'oxygène s'introduit, la respiration peut avoir lieu en même temps que l'action de la zymase.

Quand toutes les équations sont applicables, le rapport $\frac{O}{CO^2}$ est égal à l'unité, mais si le plasma utilise autrement le groupement CH^2OH et CHOH, le rapport devient différent de l'unité.

L'action de l'oxydase doit être prédominante, puisque l'hydrogène doit aussi se combiner. Le produit de l'hydrogénase, c'est-à-dire du corps réducteur, est l'hydrogène devenu libre et dont la quantité diminue proportionnellement avec celle de glycogène, de telle sorte que si la levure est abandonnée quelque temps à elle-même, on réalise les conditions dans lesquelles la réaction à la tétraméthylparaphénylènediamine peut se produire, la quantité d'oxydase devrait, en effet, comme cela arrive dans la levure au repos, ne pas subir de grandes variations. Mais dans cette hypothèse, l'hydrogène naissant doit être produit en quantité décroissante et la force oxydasique sera inversement proportionnelle à cette dose d'hydrogène. Dans cette vue, les deux enzymes, oxydase et hydrogénase, peuvent exister côte à côte et sans attaque réciproque dans la cellule. L'hydrogénase prédominera pour les hautes teneurs en glycogène, et quand, pendant la fermentation, la molécule d'hexose sera hydrolysée pour former le glycogène.

L'examen microscopique montre que les deux enzymes ont dans la cellule des localisations différentes, et que l'oxydase se trouve surtout dans le liquide des vacuoles.

Les variations du quotient respiratoire prennent leur explication dans les équations de la glycolyse, et suivant que la réaction soit l'une ou l'autre de celles-ci, le rapport CO^2/O est modifié. D'après mes expériences, ce rapport dépend de l'humidité, de la température, de circonstances biologiques et physiologiques, etc. Dans l'exemple cité plus haut, une levure avec 23 % de matière sèche, le quotient était de $\frac{O}{CO^2} = \frac{72,6}{76,7}$ en 15 heures à 19° ; après une perte d'eau de 72 %, ce même rapport devient $\frac{O}{CO^2} = \frac{1,1}{3,1}$ en 72 heures. Dans cet état, la réaction de l'oxydase apparaît irrégulièrement et la levure se colore par le chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine même sans soude.

Il reste à se demander si la glycolyse de la molécule sucrée se passe bien comme l'indique notre hypothèse ; celle-ci entraîne les conséquences suivantes :

1° Elévation de l'énergie respiratoire après la fermentation ;

2° Dégagement d'hydrogène, pour former H^2S ou H^2O, et réduction de matières colorantes ; cet hydrogène est la cause de l'élévation de l'énergie respiratoire après fermentation ;

3° La disparition de la réaction des oxydases après fermentation ;

4° Les variations du quotient respiratoire ;

5° La diminution du glycogène.

L'équation qui répond à la première expérience de respiration était :

$$4\,C^6H^{12}O^6 + 18\,O = 14\,CO^2 + 5\,C^2H^6O + 9\,H^2O$$

Elle peut être obtenue, en combinant les équations glycolytiques précédentes :

$$2\,CH^2 - OH + 5\,O = 2\,CO^2 + 3\,H^2O$$
$$2\,CH^2 - OH + 5\,O = 2\,CO^2 + 3\,H^2O$$

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,CH - OH + 4\,H = C^2H^5\,(OH) + H^2O \\ 2\,CH - OH + 4\,H = C^2H^5\,(OH) + H^2O \end{array}\right.$$

$$2\,COH + 6\,H = C^2H^5\,(OH) + H^2O$$
$$2\,COH + 6\,H = C^2H^5\,(OH) + H^2O$$

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,CH - (OH) + 4\,H = C^2H^5\,(OH) + H^2O \\ 2\,CH - (OH) + 2\,H^2O = 2\,CO^2 + 8\,H \end{array}\right.$$

$$4\,CH - OH + 4\,H^2O = 4\,CO^2 + 11\,H$$
$$4\,CH - OH + 8\,O = 4\,CO^2 + 4\,H^2O$$

Par addition, membre à membre, on obtient l'équation citée plus haut.

La recherche doit être dirigée de trois côtés, savoir :

1° Rapport entre l'oxygène absorbé et l'acide carbonique dégagé ;

2° La quantité de glucose répondant au dégagement de gaz carbonique ;

3° La détermination de la glucose par saccharification et la rotation de ce dosage, à l'indice d'absorption de l'iode.

Comme les résultats concordent d'une façon satisfaisante, la conclusion est justifiée et c'est la suivante : Le glycogène provient de la décomposition du sucre par la zymase, il est, dans la respiration, changé en glucose, qui, sous l'influence de l'hydrogène et de l'oxydase, est dédoublé et brûlé.

Démonstration de l'hypothèse. — Nous admettons que l'hydrogénase agit par addition d'eau à la molécule d'hexose et que de l'hydrogène devient libre :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} CH^2 - OH + H^2O = CO^2 + 5\,H \\ CH - OH + H^2O = CO^2 + 4\,H \\ C - OH + H^2O = CO^2 + 3\,H \end{array}\right.$$

L'hydrogène ne se dégage pas, mais il se combine de façon à donner de l'alcool avec les groupements de la molécule de sucre :

$$2\,CH^2 - OH + 2\,H = C^2H^5\,(OH) + H^2O$$
$$2\,CH - OH + 4\,H = C^2H^5\,(OH) + H^2O$$
$$2\,COH + 6\,H = C^2H^5\,(OH) + H^2O$$

L'action finale est donc la même que celle de la zymase, et il n'est pas interdit de penser à une identité possible entre la zymase et l'hydrogénase, mais ce serait l'objet de démonstrations spéciales.

Si l'hydrogène, provenant de l'équation (1) est absorbé, la formation d'alcool d'après (2) doit être réduite ; ceci peut arriver par le soufre, quand on l'introduit dans le liquide en fermentation. Comme on ne peut guère admettre que l'hydrogène se dégage à l'extérieur de la cellule, il est possible qu'il se forme un peu d'alcool, que celui-ci dissolve une trace de soufre, ce qui permet la formation d'acide sulfhydrique. On peut constater, en effet, que la production de l'acide sulfhydrique n'est pas immédiate mais a lieu peu à peu, et d'une façon croissante. Le résultat final doit être une faible richesse alcoolique du liquide.

Jusqu'ici une seule expérience a été faite et elle confirme notre hypothèse : dans deux ballons, on met 2 grammes de levure et 250 centimètres cubes de solution de glucose à 5 °/₀, l'un des ballons reçoit de la fleur de soufre. Au bout de 3 jours, on filtre et on titre l'alcool dans 200 centimètres cubes.

	Densité du filtrat	Alcool °/₀ en volume
Avec soufre	0,9946	4
Sans soufre	0,9926	5

De nouvelles expériences seront faites au même point de vue.

Transport d'oxygène par voie chimique

Les sels de la tétraméthylparaphénylènediamine, employés comme réactifs des oxydases, ont la propriété d'absorber et de céder facilement l'oxygène ; on peut donc réaliser, par ces sels, un transport chimique d'oxygène, en mettant dans la solution une combinaison suroxygénée et un corps capable de réduire le liquide oxydé.

On remplit avec une solution de sulfate manganeux, concentrée et bouillie, un gros tube à essai ; pendant que la solution est chaude, on la recouvre de paraffine, et avec un tube effilé, on laisse couler au fond de la potasse. On a un précipité blanc d'oxyde manganeux ; on ajoute un peu de sulfate de diamine, on fixe un bouchon portant un petit tube contenant de l'oxyde manganique et de l'eau, suspendu à un fil de platine et plongeant dans le liquide. On voit une onde violette se former à partir du petit tube ; elle descend vers le fond et se décolore au contact de l'oxyde manganeux qui brunit peu à peu.

La coloration violette montre que le sulfate de diamine a pris de l'oxygène, et la coloration brune de l'oxyde manganeux prouve que ce corps a absorbé l'oxygène fourni par la combinaison de sel de diamine. Le précipité est entouré d'un liquide réduit, car si l'on pipette une partie de ce liquide et qu'on le mette au contact de l'air, il prend une couleur violette — celle-ci disparaît de nouveau au contact d'oxyde manganeux.

Le mécanisme est, en réalité, plus compliqué. Si l'on place, sur un porte-objet, quelques grains d'oxyde manganique et une goutte de sulfate de diamine dissous, on voit, au microscope, les grains se dissoudre, avec coloration violette ; tantôt on voit se former des aiguilles cristallines et dichroïques.

Le sulfate de diamine pénètre donc dans ce tube, arrive au contact de l'oxyde manganique et se combine avec lui ; le sel double d'amine et de manganèse se diffuse et arrive au contact de l'oxyde manganeux qui le réduit en passant à l'état d'oxyde manganique.

Cette expérience réalise donc le transport d'oxygène de l'oxyde manganique à l'oxyde manganeux.

Autres transmissions d'oxygène

Si on laisse au contact de l'air une solution de sulfate de diamine, elle se décolore peu à peu en violet ; en ajoutant alors un cristal de sulfate ferreux, la décoloration se produit autour de lui, par suite de réduction et, en effet, une injection d'air ou une addition d'eau oxygénée, amène une teinte bleue. La couleur persiste à la surface du liquide par suite du contact de l'air.

De même si, dans une solution fraîche de sulfate de diamine, on laisse tomber un cristal de sulfate ferreux entraînant des bulles d'air, il y a d'abord une zone violette qui disparaît ensuite.

Une solution de sulfate ferreux donne, au contact de l'air, un mélange de plusieurs sels basiques, et ceux-ci fournissent, avec la solution de sulfate de diamine, une coloration violette très intense : cette combinaison de sulfate de diamine et d'oxyde ferrique cristallise difficilement ; on a obtenu, une fois seulement, des aiguilles brunâtres.

La transmission d'oxygène se fait aussi bien avec le sulfate qu'avec l'oxyde ferreux. On recouvre les cristaux de sulfate ferreux d'une couche de gomme dissoute, puis on verse au-dessus la solution de sulfate de diamine, enfin on place une couche de paraffine. En introduisant un peu d'oxyde ferrique ou de sulfate ferrique, la coloration violette apparaît et disparaît peu à peu par la diffusion du sulfate ferreux à travers la couche de gomme.

L'opération est plus complexe qu'avec l'oxyde manganeux, car en laissant à l'air un mélange de sulfate ferreux et de sulfate de diamine, on ne voit pas se former de sulfate basique de fer.

Les oxydes de cuivre ne fournissent pas de transmission d'oxygène ; cependant l'oxyde cuprique CuO se dissout dans le sulfate de diamine, et abandonne une combinaison cristallisée en prismes, ayant

une teinte brun vert à orangé. L'oxyde cuivreux Cu^2O se dissout aussi, mais donne, à l'abri de l'air, une solution incolore qui devient violette au contact d'oxygène.

La transmission d'oxygène par les sels de diamine peut s'effectuer de bien des manières : on peut citer encore deux exemples : dans un tube à essais on verse quelques centimètres cubes de gomme et un peu de ferrocyanure de potassium, puis à l'aide d'un tube capillaire, on laisse couler au fond du tube quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; enfin, on fait arriver sur la gomme le sulfate de diamine dissous ; celui-ci se colore au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène qu'il cède de suite à l'acide ferrocyanhydrique, et il se forme du bleu de Prusse.

Une transmission à l'abri de l'air est réalisée comme il suit : on met dans un tube de l'alloxane, une couche de gomme, une solution de sulfate de diamine et une couche de paraffine ; on fait arriver un tube contenant de l'oxyde cuprique, qui colore de suite en violet jusqu'à la couche de gomme, mais, par diffusion, cette solution arrive au contact de l'alloxane qui prend l'oxygène et décolore le liquide, en le ramenant à l'état de combinaison avec l'oxyde cuivreux.

Il résulte de ces expériences que la tétraméthylparaphénylènediamine est capable d'absorber et de transmettre l'oxygène. Ces combinaisons de la diamine avec l'oxygène peuvent servir à déterminer l'oxydabilité de certaines substances ; c'est ainsi que le glucose et le levulose se comportent tout à fait différemment : une solution de glucose ne décolore pas la combinaison diamine-manganique, tandis que le pectose, lui, prend très vite son oxygène.

Cela explique la répartition différente des deux sucres dans les végétaux. Went a montré, par exemple, que dans 3 tiges de cannes à sucre, la fructose disparaît entièrement à la maturation complète, tandis que la glucose persiste.

D'après Prinsen-Geerligs, la valeur du rapport saccharose-glucose-fructose, à la partie supérieure des cannes à sucre, est la suivante :

Six mois de végétation	Neuf mois de végétation
1,02 — 1,24 — 1,25	1,9 — 1,3 — 0,7

c'est-à-dire qu'à 6 mois on a du sucre inverti, tandis qu'à 9 mois la glucose prédomine, et que la fructose a disparu en grande partie par respiration.

Transformation par l'oxydase dans la cellule

Il n'est pas douteux que la transmission d'oxygène, par la voie indiquée plus haut, présente une grande analogie avec les phénomènes que produit l'oxydase ; l'analogie est plus grande encore quand on considère l'action de l'oxydase à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule ; le suc cellulaire se colore au contact de l'air : on a fait à ce sujet les essais suivants : on plonge dans une solution de chlorhydrate de diamine une feuille de ficus elastica, munie de son pédoncule, et on empêche l'accès de l'air à l'aide de paraffine ; par évaporation, la solution pénètre dans les tissus, mais la tige reste incolore. Si, au contraire, on la coupe longitudinalement, la section se colore en violet au contact de l'air.

Des fragments du parenchyme de la pomme de terre ou de la pomme s'entourent d'une zone violette. Si on les place sous une solution incolore de sel de diamine, ensuite, après quelque temps, il y a une zone décolorée autour de ces fragments.

La première coloration est due à ce que le suc cellulaire oxydasique se diffuse dans le liquide, sur lequel se fixe l'oxygène, qui existe dans les espaces intercellulaires : quand cet oxygène est épuisé, la décoloration a lieu.

L'oxygène fixé par l'oxydase sur le plasma n'est plus cédé à la solution de diamine : ainsi, les tissus broyés se colorent presque immédiatement ; s'ils sont laissés 2 à 3 jours à l'air, avec addition de thymol, ils se colorent en brun, mais ne teintent que très lentement la solution de diamine.

L'absorption d'oxygène par le suc cellulaire, la formation de gaz carbonique et d'alcool sont des actions enzymatiques. Il en existe encore d'autres, attribuables à l'oxydase et à l'hydrogénase, par exemple la production d'aldéhyde que Durin rapporte à une oxydation secondaire de l'alcool à la surface des mousses.

L'hydrogénase provoque un accroissement d'activité de la respiration pour fixer l'hydrogène formé, il est donc possible que l'absorption plus grande d'oxygène soit capable de changer l'alcool en aldéhyde ; ce dernier corps n'existe qu'à faible dose, car l'oxydase de la levure oxyde aisément l'aldéhyde, comme le montre l'essai suivant.

Deux échantillons de levure, race V, se distinguant par une forte action oxydasique, sont délayés dans l'eau, 7 grammes par 100 centimètres cubes, l'un des mélanges est bouilli, puis les deux sont filtrés et lavés à l'eau stérilisée.

Les deux dépôts de levure sur les filtres sont arrosés avec une solution d'aldéhyde à 5 %, puis on ajoute un peu d'alcali et de phénolphtaléine ; avec la levure non bouillie, la teinte rouge disparaît bien vite, et il faut constamment ajouter de l'alcali pour la faire reparaître. Au contraire, avec la levure bouillie, la décoloration est très lente.

Ce phénomène d'oxydation n'a en rien modifié l'intensité de la réaction oxydasique.

Reinke a montré que dans les cellules vertes des végétaux, il se forme une aldéhyde ; elle doit sa formation à ce que l'alcool résultant de la combustion respiratoire du glucose est oxydé par l'oxygène devenant libre lors de l'assimilation. Mais comme les cellules à chlorophylle contiennent aussi une oxydase, celle-ci change à son tour l'aldéhyde en acide ; aussi trouve-t-on fort peu d'aldéhyde dans les feuilles vertes. Reinke et Braumuller ont obtenu 0,109 gr. de produit de condensation en traitant 300 grammes de feuilles.

Une action de l'oxydase sur l'aldéhyde peut être aisément constatée, et on peut utiliser au mieux, pour cela, les tissus périphériques du gui. Une coupe longitudinale est épuisée par l'acétone-éther, puis mise au contact d'une solution de chlorhydrate de diamine ; les cellules se colorent en violet ; on les

humecte avec une solution d'aldéhyde très étendue, et la coloration disparaît, elle peut être rappelée au bout de quelque temps par une nouvelle dose de diamine, l'aldéhyde ayant été oxydée par l'oxydase des cellules.

Décomposition de l'eau oxygénée par la levure

Quand on met de la levure au contact d'eau oxygénée, celle-ci est décomposée ; la quantité d'oxygène dégagée dépend de divers facteurs, température, pression, quantité d'eau oxygénée, état physiologique de la levure. Lew a attribué ce phénomène à un enzyme particulier qu'il appelle catalase.

L'état de la levure employée a une grande influence sur la marche du phénomène : si la levure se distribue régulièrement dans le liquide, la vitesse de décomposition est à peu près constante ; elle est, au contraire, irrégulière si la levure se met en paquets. Au bout de quelque temps, la force catalytique s'épuise, comme cela se produit pour les actions enzymatiques.

Les expériences faites se limitent à rechercher si la force catalytique de la levure demeure constante, et si elle a quelque relation avec d'autres actions enzymatiques.

On agite 0,5 à 1 gramme de levure avec 25 centimètres cubes d'eau oxygénée, jusqu'à ce que la répartition des cellules soit régulière ; l'opération se fait dans un ballon à distiller dont le tube latéral est relié à un tube calibré et plongé dans une éprouvette contenant de l'eau — le niveau du liquide arrive au zéro à l'intérieur et à l'extérieur. On verse alors de nouveau 25 centimètres cubes d'eau oxygénée dans le ballon, on agite, puis on ferme ce ballon, et on lit sur le tube calibré le volume d'oxygène dégagé par minute : on obtient dans les divers essais les résultats suivants.

I. — 0,7066 gr. levure haute, fraîche à 18,5 % matière sèche, donnent à 18° et sous 749,1 mil., 30 centimètres cubes oxygène en 5 minutes, soit pour 1 gramme matière sèche et, par 5 minutes, 210,7 centimètres cubes oxygène à 0° et sous 760 millimètres.

La même levure, après être restée 4 jours à la chambre, et humide, donne en 5 minutes pour 1 gramme matière sèché, 198 centimètres cubes oxygène à 0° et 760 millimètres

II. — 0,670 gr. levure haute, prise en pleine fermentation, et à 23,3 % matière sèche donne, pour 1 gramme matière sèche, 459,2 c. c. oxygène à 0, et 760 millimètres.

Après 4 jours de conservation, elle fournit de même 358 centimètres cubes oxygène.

III. — Une levure de boulangerie fraîche à 24,7 % matière sèche donne immédiatement 786,6 c. c. oxygène, et après 4 jours de conservation, 203,4 c. c.

La quantité d'oxygène dégagé augmente avec le poids de matière sèche et diminue pour la conservation au contact de l'air. Or, pendant la conservation, la levure consomme son glycogène, et on trouve pour les levures en question, pour 1 gramme matière sèche :

	Oxygène dégagé		Iode absorbé		Glucose par saccharification	
	avant concentration	après concentration	avant concentration	après concentration	avant concentration	après concentration
I.	210,7	198,0	61,6	51 %	40	14 %
II.	459,2	358,0	42,5	33,3 »	60	3,5 »
III.	786,6	203,0	41,3	32,3 »	»	»

Le glycogène est incapable de décomposer le peroxyde d'hydrogène, c'est donc simplement l'accroissement de l'énergie respiratoire après la fermentation qui provoque l'élévation du pouvoir catalytique. Comme c'est l'hydrogénase qui augmente l'activité respiratoire, il paraît vraisemblable que le pouvoir catalytique est accru par l'hydrogénase.

D'autre part, il y a bien des corps oxydables capables de décomposer le peroxyde d'hydrogène, entre autres, le sulfate ferreux, l'oxyde manganeux, l'oxyde cuivreux, l'alloxane, etc. ; d'autres substances ayant peu d'affinité pour l'oxygène, produisent aussi cette décomposition, comme l'oxyde d'argent, l'anhydride chromique, les peroxydes de plomb, de manganèse, de baryum. La levure contient une substance capable de fixer l'oxygène, c'est son oxydase, la décomposition du peroxyde d'hydrogène de cette façon est donc possible.

Lœw attribue la catalyse à un enzyme particulier, la catalase ; il faut supposer que cet enzyme n'est pas absolument sans utilité, et qu'il doit y avoir, ne fût-ce qu'à l'état de traces du peroxyde d'hydrogène dans ce plasma.

Or, le parenchyme des pommes de terre décompose énergiquement le composé H^2O^2, et cependant jamais l'eau oxygénée n'a été constatée dans ce tissu. Il semble que la décomposition du peroxyde d'hydrogène soit un phénomène purement accessoire, et que cette action puisse appartenir également à l'enzyme qui permet l'assimilation. On ne peut donc considérer l'existence d'une catalase comme démontrée dans la cellule.

Philothion — agent de réduction — hydrogénase

Le nom particulier de Philothion m'a empêché jusqu'ici d'identifier ce corps avec celui que je désignais comme agent de réduction.

De Rey-Paichade observait, en 1895, que la levure en fermentation, mise en contact avec du soufre, donnait naissance à de l'hydrogène sulfuré, et il est visible que cette action est attribuable au même corps que dans l'expérience de Tolomei (1896) : de la levure de bière jeune est introduite avec de l'alcool dans une solution de glucose et maintenue 3 jours à 0° ; on filtre sur porcelaine, et Tolomei constate que ce liquide absorbe l'oxygène, dégage du gaz carbonique et forme de l'acide sulfhydrique avec le soufre : le liquide perd ces propriétés quand il a été chauffé à 72°.

Il est à remarquer que le liquide de Tolomei ne peut donner aucune réaction d'oxydase, c'est-à-dire qu'il ne contient point d'oxydase, à moins que le « Philothion » ne masque cette réaction ; dans ce cas, ce Philothion serait à considérer comme un antienzyme de l'oxydase.

Déjà antérieurement (1890) j'ai signalé un cas analogue, en montrant l'existence, dans l'embryon de l'orge, d'un enzyme oxydant, la *spermase*, différent de la laccase de Bertrand, et dont la réaction est masquée dans la suite de la germination par un enzyme réducteur. Les cellules embryonales remplies de plasma dense peuvent donc décolorer, c'est à-dire réduire le chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine, tout comme les cellules de levure en fermentation.

J'ai déjà parlé longuement de la formation de cet agent réducteur ; voici encore quelques nouveaux faits : une levure haute et une basse sont centrifugées, ne donnent aucune réaction d'oxydase, avec ou sans soude. Si on les laisse 4 jours à 0°, la levure basse donne la réaction directement, la levure haute en présence de soude. Après 3 jours de plus, la réaction se fait beaucoup plus énergique pour les deux levures, mais la basse continue à ne pas donner de coloration en présence de soude.

Les deux levures sont introduites dans une solution de glucose à 10 $^0/_0$, au bout de 24 heures de fermentation on décante et on lave le dépôt de levure ; ni la haute, ni la basse n'agissent sur le réactif, soit directement soit en présence de soude.

Pendant la fermentation, les deux levures s'étaient remplies de glycogène qui a été saccharifié pendant le repos, et l'hydrogénase agissant sur le glucose formé, fournit de l'hydrogène qui empêche la réaction des oxydases ; avec le temps, le glucose disparaît et l'oxydase se manifeste. Quand on fait passer les levures dans de la glucose, il se forme de nouveau du glycogène qui empêche la réaction.

On peut aisément démontrer que l'agent de réduction est identique au Philothion de Rey-Paichade. Pour cela, on introduit dans une solution de glucose ou de saccharose une levure haute donnant la réaction oxydasique, puis on ajoute au liquide assez de chlorure de sodium pour empêcher la fermentation ; la levure, lavée et pressée, donne la réaction d'oxydase. Si ensuite elle est introduite dans une solution de glucose, le papier tétra ne se colore plus.

En effet, le chlorure de sodium ayant empêché la dislocation de la molécule de glucose, il ne s'est pas formé de glycogène dans la cellule, donc pas de glucose, ni d'hydrogène libre. Le Philothion se comporte exactement de la même façon.

I. — Quatre ballons reçoivent :

Nº 1	4 gr. de levure, 200 c. c. de glucose à 10 $^0/_0$ et 5 gr. de fleur de soufre
Nº 2.	» plus 12 gr. de chlorure de sodium
Nº 3.	» plus 24 gr. »
Nº 4.	4 gr. de levure, 200 c. c. d'eau et 5 gr. de fleur de soufre

La levure était haute et contenait 22,1 $^0/_0$ matière sèche ; la fermentation dura 48 heures à 20°, et les gaz furent conduits dans des tubes absorbeurs contenant du sulfate de cadmium.

Nº 4	pas de sulfure de cadmium
Nº 3	traces »
Nº 2	58,8 mgr. de sulfure de cadmium
Nº 1	167,6 »

On ajoute alors au liquide nº 3, 100 centimètres cubes de la solution de glucose, qui amènent une fermentation et cette fois les gaz donnent 146 milligrammes de sulfure de cadmium ; le sel n'a donc fait que suspendre le pouvoir fermentatif.

II. — On opère comme précédemment, mais en remplaçant la fleur de soufre par du bleu de méthylène de façon à rendre visible la réduction dans les quatre flacons.

Après 48 heures à 20°, le nº 1 est décoloré, le nº 2 est bleu clair, nºˢ 3 et 4, bleu foncé. Une addition de glucose au nº 3 amène une fermentation et la décoloration.

Il est donc bien certain que l'agent de réduction et de production sont identiques.

En dehors du bleu de méthylène, d'autres substances sont encore décolorées, les solutions de di et de tétraméthylparaphénylènediamine, la tropéoline et l'acide molybdique sont changés par les oxydates en bleu.

A température plus élevée, 33°, la décoloration est plus rapide, aussi bien que la formation d'hydrogène sulfuré, et les deux phénomènes doivent être attribués à une action enzymatique indirecte. Il ne suffit pas du contact de la matière colorante ou du soufre avec l'enzyme, il faut encore la présence du glucose et la décomposition de celui-ci par addition d'eau ; l'hydrogène qui prend naissance, dans ce cas, provoque la réduction et la création d'alcool, l'enzyme produisant l'addition d'eau peut être désigné sous le nom d'hydrogénase.

D'après cette manière de voir, l'activité de l'hydrogénase répond aux deux groupes d'équations suivantes :

$$1\quad\begin{cases} CH^2 - OH + H^2O & = CO^2 + 5\,H \\ 4(CH - OH) + 4\,H^2O & = 4(CO^2 + 4\,H) \\ COH + H^2O & = CO^2 + 3\,H \end{cases}$$

$$2\quad\begin{cases} 2\,CH^2OH + 2\,H & = C^2H^5 - OH + H^2O \\ 4(2\,CH - OH + 4\,H) & = 4(C^2H^5 - OH + H^2O) \\ 2\,COH + 6\,H & = C^2H^5 - OH + H^2O \end{cases}$$

La décomposition du sucre sans addition d'eau se fait simplement d'après la formule :

$$CH^2 - OH - CH - OH - CH - OH - CH - OH - CH - OH - COH = 2\,C^2H^5 - OH + 2\,CO^2$$

Dans les deux cas, le rapport de l'alcool à l'acide carbonique est égal à l'unité. Quand la zymase de Büchner fixe de l'eau, elle est identique à notre hydrogénase et doit être considérée comme anti-enzyme de l'oxydase ; quand la zymase sépare simplement la molécule de sucre, l'hydrogénase existe séparé-

ment. Si l'expérience de Tolomei était certaine et que l'impossibilité pour la zymase de se diffuser en dehors de la cellule fût démontrée, l'existence de l'hydrogénase serait prouvée.

Un autre moyen meilleur serait de modifier le suc de Buchner, de façon qu'il devînt incapable de fournir d'acide sulfhydrique en présence de soufre. Mais il est douteux que l'oxydase soit l'enzyme opposé à l'hydrogénase, il est vraisemblable que l'oxydase peut, à elle seule, changer le glucose en gaz carbonique CO^2 et eau H^2O, toutefois il n'est pas impossible que l'oxydase et l'hydrogénase soient nécessaires pour mettre en œuvre la réserve constituée par le glycogène.

Détermination de la gliadine dans les farines par le polarimètre

Par **M. H. Snyder.**

(*American chem. Society*, **1904**, 263)

Les protéides de la farine ont été étudiées par beaucoup de savants : Ritthausen a différencié quatre types de protéides : 1° gliadine, soluble dans l'alcool chaud et précipitée de ce liquide par refroidissement ; 2° mucédine, analogue à la gliadine, mais moins soluble dans l'alcool ; 3° gluten, caséine, insoluble dans l'alcool, mais dissoute dans les alcalis étendus ; 4° gluten-fibrine.

Osborne et Vorhees ont séparé cinq protéides de la farine : 1° une albumine (leucosine) soluble dans l'eau ; 2° une protéose ; 3° une globuline (édestine) soluble dans les solutions salines ; 4° et 5° deux protéides insolubles, gliadine et gluténine. La gliadine est soluble dans l'alcool étendu et la gluténine dans les alcalis dilués.

85 à 90 °/₀ des protéides de la farine sont à l'état de gliadine et de gluténine, et dans la plupart des farines, la gliadine domine et atteint la proportion de 55 à 70 °/₀ du total. On peut d'ailleurs évaluer le total des protéides de la farine en multipliant l'azote total par le facteur 5,70.

L'azote non protéique est, dans les farines, en si petite quantité qu'on peut le négliger.

La gliadine peut être déterminée en extrayant un poids connu de farine par l'alcool étendu.

La méthode suivante, basée sur le travail d'Osborne et Vorhees donne des résultats satisfaisants : 5 grammes de farine sont pesés dans une fiole et reçoivent 250 centimètres cubes d'alcool à 70 °/₀. On agite de temps en temps pendant 3 heures, à intervalles d'une demi-heure. Après 12 à 16 heures de digestion, on filtre et à 100 centimètres cubes du filtrat, placés dans un ballon, on ajoute 3 centimètres cubes d'acide sulfurique, l'alcool est évaporé au bain-marie, puis on ajoute le reste de l'acide et on opère comme d'habitude d'après Kjeldahl.

Ce procédé donne des nombres exacts, mais il est trop long et compliqué pour s'appliquer aux dosages industriels, mais les protéides agissant sur la lumière polarisée, l'emploi d'un polarimètre peut fournir une méthode de dosage exacte et rapide.

Kjeldahl a indiqué que la gliadine avait un pouvoir rotatoire à gauche $\alpha_D = -92°$ et ce chiffre a été confirmé par Osborne qui trouve de — 91°,9 à — 92°,55.

Comme les polarimètres portent, en général, une graduation saccharimétrique, il a paru commode de prendre un poids de farine qui permette de lire directement, sur cette graduation, le taux de gliadine. Des essais préliminaires ont montré qu'un poids de 15,97 gr. de farine, avec 100 centimètres cubes d'alcool à 70°, donnait des déviations de — 4 à — 7 à l'échelle saccharimétrique, suivant la dose de gliadine, en multipliant par 0,2 les chiffres de l'échelle polarimétrique, on obtient à peu près le même nombre que par le dosage d'azote par la méthode indiquée précédemment.

Dans la farine, la gliadine est la principale substance optiquement active. En effet, la dose de saccharose et de sucre inverti ne dépasse pas 0,3 °/₀ d'après Kreng et Wiley ; la préparation de protéides autres que la gliadine et solubles dans l'alcool est faible et n'affecte pas sensiblement la déviation polarimétrique.

Dans un grand nombre d'essais, on a précipité la gliadine et la déviation répondant aux autres substances ne dépassait pas 0,2 °/₀ de l'échelle saccharimétrique, soit 0,04 en gliadine. Dans les dosages demandant une grande exactitude, on peut précipiter la gliadine par la méthode mercurique et faire une correction pour les matières optiquement actives autres que la gliadine, mais, pratiquement, cela n'est pas nécessaire.

On a dressé, dans le tableau suivant, les résultats obtenus sur plusieurs échantillons, d'une part, avec le polarimètre, d'autre part, par le dosage d'azote de la solution alcoolique de farine.

	Azote de la gliadine d'après Kjeldahl	Azote de la gliadine par le polarimètre
1. Farine fraîche	1,12	1,10
2. » de 4 mois	1,05	1,08
3. » de 8 »	1,13	1,10
4. » de 12 »	1,08	1,06
5. Farine fraîche, 2e type	1,02	1,04
6. » de 4 mois	1,01	1,08
7. » de 8 »	1,03	1,00
8. Farine fraîche. Autre échantillon	1,07	1,10
9. » de 4 mois	1,03	1,10
10. » de 8 »	1,02	1,08
11. Farine marque spéciale	1,22	1,20
12. » » »	1,28	1,31
13. » » »	1,16	1,16
14. » » »	1,27	1,29
Moyenne générale	1,10	1,12

En réduisant la déviation de — 5,6 aux degrés de déviation angulaire et substituant les valeurs dans la formule

$$\alpha_D = -\frac{\alpha}{pl}$$

où α représente la lecture faite, p, le poids de gliadine dans 1 centimètre cube, l, la longueur du tube en décimètres. On trouve pour α_D environ 90°, c'est-à-dire à peu près le pouvoir rotatoire de la gliadine.

Le procédé employé sera donc le suivant : à 15,97 gr. de farine, on ajoute 100 centimètres cubes d'alcool à 70 °/₀ et on agite doucement à intervalle de 30 minutes pendant 2 à 3 heures. On laisse en contact, en tout, de 12 à 16 heures à environ 20°. On filtre et polarise au tube de 22 centimètres, en multipliant la lecture faite sur l'échelle saccharimétrique par 0,2, on a approximativement l'azote de la gliadine en pour cent de la farine.

On peut abréger la durée de la digestion en employant un appareil secoueur et en clarifiant le liquide à la centrifuge, il ne faut cependant pas exagérer l'agitation, sans quoi les liquides restent troubles et ne peuvent plus être polarisés — certaines farines donnent toujours des liquides louches.

L'interprétation des résultats et, en particulier, le taux de gliadine répondant à la meilleure qualité de boulangerie, est un point particulier de l'essai des farines pour les usages commerciaux. Jusqu'ici un petit nombre d'essais ont été faits et on ne peut indiquer qu'un résultat provisoire. On admet, en général, qu'une bonne farine doit contenir 12 °/₀ de protéides (Az × 6,25) ou 11 °/₀ de protéine (Az × 5,7), donc 55 à 65 °/₀ doivent être à l'état de gliadine.

La germination de l'orge.

Par **M. Arvid Nilson**.

(*Journal of American chemical Society*, **1904**, 289.)

La théorie actuellement admise est que la germination de l'orge est due à l'action des enzymes en présence de l'oxygène, de l'humidité et d'une température convenable.

Des enzymes contenus dans l'orge, la diastase et la peptase ont été les plus étudiées ; la diastase change l'amidon insoluble en sucre soluble, et la peptase est censée changer les albuminoïdes insolubles en matières solubles, albumine congulable, albumoses, peptoses, corps amidés.

Des recherches récentes ont rendu plutôt douteuse l'existence des enzymes dans l'orge, et plus d'un chercheur n'a pas réussi à découvrir, avant trempe, des enzymes en quantité appréciable dans l'orge ; c'est seulement après la croissance de la plumule que les enzymes paraissent exister en quantité, et ils semblent être plutôt la conséquence que la cause du développement.

Je ne veux pas prétendre que les enzymes ne sont pas nécessaires, mais je crois qu'ils ne sont pas la cause première du développement de l'embryon, et qu'il faut chercher quelqu'autre agent capable de libérer l'énergie, accumulée sous forme d'amidon et d'albuminoïdes insolubles.

Cet agent qui provoque la série de transformations chimiques constituant la germination, est, à mon avis, la bactérie lactique, dont la présence est constante sur les grains d'orge. Pendant la trempe, ces bactéries pénètrent sous les enveloppes du grain, et se développent aux dépens des sucres préexistants, changent ceux-ci en acide lactique ; ce dernier dissout l'albumine insoluble et met en liberté les enzymes qui agissent sur les albuminoïdes mis en solution par les acides, et font passer ces matières de l'état colloïdal à celui de corps amidés ; en même temps les enzymes transforment l'amidon insoluble en sucres destinés à alimenter l'embryon.

W. Loew a prouvé que les albuminoïdes insolubles de l'orge ne pouvaient être solubilisés par l'enzyme protéolytique de l'orge, c'est-à-dire la peptase, et j'ai constaté que l'accroissement d'azote soluble marche parallèlement à l'augmentation d'acidité. Je n'ai pas la preuve expérimentale que l'acide produit des enzymes en agissant sur la molécule albuminoïde insoluble, mais beaucoup d'indications tendent à cette conclusion.

Il est bien connu que les enzymes agissent seulement en milieu faiblement acide, du moins les enzymes tels que la diastase et la peptase de l'orge. De la farine de malt, traitée par de la soude N/100, à raison de 1 partie de malt pour 10 de solution, fournit une infusion faiblement alcaline, mais suffisante pour rendre tout à fait incomplète la saccharification de l'amidon et réduire la dose d'albuminoïde, c'est-à-dire pour détruire toute action enzymatique.

Si nous prenons une solution alcaline 10 fois plus forte, dosée à la soude N/10, et que nous y trempions de l'orge, il est certain que les enzymes restant seront détruits ; par suite, si les enzymes sont la condition indispensable de la germination, celle-ci ne doit pas se produire. Après une trempe de 24 heures dans la soude N/10, l'orge devient brun foncé ; mais si on la met dans un germoir, elle se décolore peu à peu, et après un ou deux jours, les radicelles apparaissent, et la couleur redevient normale.

Même la trempe dans la soude à 0,6 °/₀ NaOH n'arrête pas entièrement la germination, tandis que celle-ci cesse pour des solutions plus concentrées.

D'autre part, les bactéries ne sont pas affectées par une solution de soude caustique à 0,6 °/₀ $\left(\frac{15}{100}\text{ N}\right)$ et leur développement produit des acides qui neutralisent la soude, puis rendent l'intérieur de l'orge acide, c'est-à-dire que la germination devient possible.

Une addition de substance nuisible pour les enzymes n'empêche donc pas le développement de l'embryon, tant que cette substance peut être neutralisée par l'action des bactéries, et puisque dans ces conditions anormales le développement des bactéries précède le développement de l'embryon, il est vraisemblable par analogie, qu'il en est encore de même dans les conditions normales.

Si, au contraire, nous empêchons le développement des bactéries sans nuire aux enzymes, le résultat est tout à fait différent ; d'une façon générale, la cellule vivante est plus sensible aux antiseptiques que les enzymes produits par la cellule. Nous avons trempé de l'orge dans de l'eau saturée de toluène, et une couche de carbure flottait à la surface.

L'orge, trempée 24 heures dans cette eau saturée de toluène, ne germe pas, et des lavages répétés à l'eau pure n'y changent rien.

Cependant le toluène ne modifie pas l'action saccharifiante d'une infusion de malt ; la dose d'azote dissoute par l'infusion dans l'eau additionnée de toluène est un peu moindre qu'avec l'eau pure, parce que le développement des bactéries lactiques est empêché, et que l'acide lactique provenant de ces bactéries dissout de l'azote.

La destruction des bactéries du grain d'orge empêche donc la germination, même si les enzymes restent inaltérées.

Le toluène n'empêche d'ailleurs que le départ de la germination ; si, en effet, l'orge est trempée dans l'eau pure jusqu'à ce que les feuilles commencent à paraître, on peut l'arroser avec du toluène sans mauvais effet, ce qui montre bien la faible action du toluène sur les enzymes, une fois formées.

Puisque la soude N/10 n'empêche pas la germination, on pourrait s'attendre à ce qu'il en soit de même pour la solution équivalente d'ammoniaque ; mais il n'en est pas ainsi.

L'orge trempée 24 heures dans une solution N/20 ou N/25 d'ammoniaque se colore, comme avec la soude, mais ne germe plus et ne se décolore pas ; les bactéries lactiques sont évidemment affaiblies par l'ammoniaque, au point de ne plus être capables d'attaquer les sucres préexistants ; elles peuvent rester en action si on leur offre un milieu plus convenable. En trempant dans une solution à 2 % de sucre de cannes et d'ammoniaque N/20, à une température de 25-28°, au bout de deux jours le grain se décolore, et une fermentation lactique se déclare au germoir. Cette orge donne quelques radicelles, mais la plupart sont affaiblies.

La trempe dans l'ammoniaque diluée empêche donc la germination, mais sans détruire les bactéries ; en effet, l'orge trempée 24 heures dans l'ammoniaque N/20, puis placée dans des flacons stérilisés fermés par un tampon de coton, se putréfie très vite.

Il y a donc sur les grains d'orge plusieurs espèces de bactéries, ce qui n'a rien d'inattendu.

Pour mieux étudier ces bactéries, on a préparé quelques plaques de mout gélatiné de la façon suivante : L'orge est lavée plusieurs fois avec de l'eau stérilisée, puis deux grains sont rapidement broyés dans un mortier stérilisé, avec de l'eau stérilisée, et la mixture complétée à 100 centimètres cubes ; 0,1 c. c. de ce liquide sont ajoutés à 10 centimètres cubes de mout gélatiné et le tout versé dans une boîte de Pebri.

On opère de même avec deux grains d'orge, trempée 24 heures dans l'eau stérilisée, dans une fiole stérilisée, avec un tampon de coton ou avec 2 grains de cette même orge, germés 24 heures dans ce flacon même.

La première plaque donne peu de colonies. La seconde beaucoup plus, et la troisième en donnait trop pour qu'on puisse la compter ; ce qui montre bien le développement des bactéries pendant la trempe et la germination.

Les colonies appartiennent à deux types différents : les unes sont en surface, constituées par des bâtonnets immobiles et courts ; les autres comprennent des bâtonnets plus longe, un peu mobiles, sont placées à la partie inférieure de la plaque, liquéfient la gélatine et forment des cavités remplies d'un liquide qui colore en bleu le tournesol rouge et contient de l'ammoniaque.

Le fait que l'orge trempée dans l'ammoniaque étendue se putréfie sans germer, s'explique par la présence de ces bactéries productrices d'ammoniaque ; celles-ci ne sont évidemment pas aussi sensibles à l'ammoniaque que le sont les bactéries lactiques. Les premiers se développent donc en dégageant de l'ammoniaque, sous le contre-poids d'une formation d'acide lactique ; l'orge devient donc alcaline et les enzymes ne peuvent apparaître.

Le germe de mout se trouve donc dans l'orge, à côté du germe de vie et suivant les circonstances, l'un ou l'autre prend le dessus.

Comparaison des produits d'hydrolyse de la fécule et de ceux obtenus avec l'amidon des céréales.

Par **M. James O'Sullivan.**

(*Journal of the chemical Society*, **1904**, 616.)

Une comparaison des résultats obtenus par la méthode de Lintner pour la détermination des pouvoirs diastatiques (*Abstr.*, **1887**, t. LII, p. 165), avec ceux que donnait une méthode similaire, expérimentée antérieurement par moi, montrait qu'il restait une explication à trouver pour concilier les résultats de ces deux séries. Lintner emploie l'amidon soluble, tandis que j'utilisais de la fécule ; en examinant la question, j'ai acquis la conviction que l'amidon soluble donne, dans la saccharification par l'infusion de malt, une proportion de maltose bien plus élevée que celle formée par l'empois de fécule.

J'ai étendu depuis cette étude à d'autres amidons :

1° Fécule purifiée par des traitements alternatifs avec de grandes quantités de potasse et d'acide chlorhydrique, la matière étant finalement lavée jusqu'à ce que l'eau de lavage fût neutre ; 2° Amidon de malt ; 3° Amidon d'orge I purifié de la même manière ; 4° Amidon d'orge II préparé avec la même orge que l'amidon I, mais simplement lavé avec de l'eau ; 5° Amidon de maïs ; 6° Amidon de riz ; 7° Amidon soluble préparé avec de la fécule suivant la formule de Lintner.

La composition de ces amidons était la suivante :

En rapprochant ces chiffres de ceux cités plus loin, tableau V, pour l'amidon, on peut considérer ces produits, sauf celui répondant à l'orge II, comme laissant peu de chose à désirer au point de vue pureté. Si l'amidon dosé par la méthode de O'Sullivan (*Ch. Soc. Trans.*, **1884**, t. XLV, p. 1) représente à 2 ou 3 % près le poids de matière employé, le produit peut être considéré comme pur, car c'est là le seul critérium dont nous disposions.

	Humidité	Cendres	Protéine
Fécule	18,3 %	0,24	0,17
» de Lintner	20,44 »	0,17	0,09
Amidon de malt	15,00 »	0,09	0,80
» orge I	18,97 »	0,06	0,28
» orge II	16,05 »	0,19	3,42
» maïs	13,90 »	0,36	0,23
» riz	14,00 »	0,62	0,45

Nous indiquerons la préparation de l'empois et le traitement préliminaire de la diastase et de l'infusion de malt.

L'humidité de l'amidon étant connue, l'eau ajoutée pour l'empois a été calculée de façon à avoir, dans tous les cas, la même dose d'amidon sec. Cette quantité est indiquée dans la colonne 3 des tableaux.

L'amidon était délayé avec 25 centimètres cubes d'eau, et le mélange constamment agité. On chauffe jusqu'à 40°, puis on ajoute 50 centimètres cubes d'eau bouillante ; le tout est porté au bain-marie et on continue à agiter jusqu'à atteindre 97° que l'on maintient 5 minutes, ensuite on place dans un bain de température constante en couvrant le vase, et en agitant l'empois de temps en temps, pour éviter les pellicules et les grumeaux. On attend pour ajouter l'agent diastasique que tous les empois soient arrivés à la même température, celle du bain.

La diastase désignée par « *a* » était préparée avec du malt fabriqué comme d'habitude; la diastase « *b* » provenait de malt préparé au laboratoire et séché à l'air, l'infusion de malt était faite suivant le procédé ordinaire.

La quantité de diastase nécessaire pour chaque empois était soigneusement mélangée avec 10 centimètres cubes eau, agitée constamment avec un thermomètre et chauffée rapidement au bain de sable, en 3-4 minutes jusqu'au degré voulu. On versait ensuite dans l'empois en détachant, à l'aide du minimum d'eau, les fragments de diastase restés adhérents aux parois du vase. Aussitôt l'agent diastasique ajouté à l'empois, on agitait avec soin, pour bien mélanger.

Après le temps d'action fixé, on plonge le vase contenant les empois dans un bain et on chauffe à 97° en 5 minutes. Ces solutions dont l'analyse est donnée dans les tableaux I, II, V et VI, étaient refroidies, complétées à 125 centimètres cubes à 15°5 ; au contraire ces solutions dont la composition est inscrite dans les tableaux III et IV, étaient concentrées, puis amenées à 100 centimètres cubes. On filtrait, dans tous les cas, le plus vite possible et on prenait 100 centimètres cubes pour les dosages. On fait la correction pour les matières dissoutes amenées par la solution de diastase ou l'infusion de malt. Les dosages de sucre réducteur ont été faits sur des poids connus de solutions.

L'amidon porté dans la colonne 8 a été calculé en admettant que 100 d'amidon donnent 105,5 de maltose.

Comme facteurs, on a employé :

1° Le diviseur 3,95 pour passer de la densité à l'extrait % centimètres cubes ;

2° Le facteur K = 62,5 pour passer de l'oxyde de cuivre au maltose.

3° Les pouvoirs rotatoires $\alpha_j = 154$ pour le maltose et $\alpha_j = +\ 222°$ pour la dextrine.

En comparant les résultats fournis par les tableaux (six séries) on constate les faits suivants :

1° Dans des conditions de saccharification identiques, par la diastase ou l'infusion de malt, la fécule donne des résultats très différents de ceux fournis par les autres amidons et doit donc être considérée comme sans analogie avec les amidons ;

2° On ne peut tirer de l'essai fait avec la fécule aucune conclusion relative aux autres amidons.

TABLEAU I

TRANSFORMATION DE L'AMIDON PAR L'INFUSION DE MALT

50 centimètres cubes infusés répondant à environ 10 grammes de malt et rendant 2,6 gr. d'extrait. Température : 65° pendant 2 heures.

1	2	3	4	5		6	7	8	
Amidon	Poids	Matière sèche	Malt sèché déduit de la densité	Maltose	Dextrine	$(\alpha)_j$ déterminé	$(\alpha)_j$ Calculé	Amidon d'après	
				Amidon %				Sullivan	Extrait
Fécule	6.884	5,625	5,615	50,1	49,89	182°	187°	97,2	99,8
Lintner	7,440	5.937	5,852	76.52	23,48	167°	169°	96,6	98,5
Malt.	6,617	5,625	5,506	74,86	25,14	170°,1	171°	97,1	98,0
Orge I	6,941	5,625	5,501	76,00	24,00	170°	170°,3	95,0	98,0
» II	6.581	5,625	5,135	75.85	24,15	171°,8	170°,4	92,0	91,1
Maïs	6,533	5.625	5,544	75,20	24,80	171°	170°,8	98,3	98,5
Riz	6,542	5,625	5,460	70,19	29,81	173°	174°	97,0	97,0

TABLEAU II

Extrait de malt 25 centimètres cubes provenant d'environ 5 grammes de malt et contenant 1,2 gr. extrait
2 heures à 65°

1	2	3	4	5		6	7	8	
Amidon	Poids	Matière sèche	Extrait	Maltose °/o	Dextrine °/o	$(\alpha)_j$ observé	$(\alpha)_j$ calculé	Amidon Dosé	Amidon Calculé
Fécule	6,126	5,000	4,971	54,1	45,9	188°	184°,1	101,0	99.5
Lintner	6,150	5,000	4.831	75,6	24,4	173°	171°	98,5	96,6
Malt	5,881	5,000	4,853	72,3	27,7	175°,7	175°,7	97,1	97,0

TABLEAU III

Diastase (*a*) 0,4 gr. action de 16 heures à 60°.

1	2	3	4		5	6
Amidon	Poids	Matière sèche	Maltose °/o	Dextrine °/o	$(\alpha)_j$ calculé	Amidon °/o dosé
Fécule	4,90	4,01	53,4	46,6	185°,7	97,4
Lintner	4,00	4,00	—	—	166° observé	—
Malt	4,70	4,00	79.4	20,6	167°,9	94,5

TABLEAU IV

Diastase (*a*) 0,2 gr. 2 heures à 61°.

1	2	3	4	5		6	7	8	
Amidon	Poids	Matière sèche	Extrait	Maltose °/o	Dextrine °/o	$(\alpha)_j$ observé	$(\alpha)_j$ calculé	Amidon °/o Dosé	Amidon °/o Calculé
Fécule	4,90	4,01	3,958	26,15	73,85	204,1	204,1	96,0	98.7
Lintner	5,00	3,98	3,940	70,22	29,78	172,3	174,2	98,0	99,0
»	5,00	3,98	3,948	68,70	31,30	172,6	175,1	97,7	99,1
Malt	4,70	4,00	3,659	52,34	47,66	185,4	186,4	90,9	91,5
»	4,70	4,00	3,669	59,32	40,67	181,0	182,0	91,9	91,9

TABLEAU V

Diastase (*b*) 0,4 gr. deux heures à 65°

Fécule	6,884	5,625	5,490	38,08	61,92	196,5	196,0	96,9	97,6
Lintner	7,071	»	5,695	71,83	28,17	170,5	173,1	98,7	101,0
Malt	6,617	»	5,507	67,25	32,75	173,0	176,0	96,2	97,9
Orge I.	6,941	»	5,924	66,38	32,62	174,5	177,1	106,0	105,0
» II.	6,581	»	5,177	65,53	34,47	172,7	177,4	89,3	92,0
Maïs	6,533	»	5,607	47,82	52,18	187,0	186,5	97,2	99,6

TABLEAU VI

Diastase (*b*) 0,4 gr. 1 heure à 65°

Fécule	6,884	5,625	5,799	37,94	62,05	199,7	196,1	103	103
Lintner	7,071	»	5,691	79,94	20,05	169,8	167,7	102,8	101,1
Malt	6,617	»	5,391	70,87	29,13	173,6	173,8	94,1	95,8
Orge I	6,941	»	5,425	68,23	31,77	175,7	175,5	96,9	96,4
» II.	6,581	»	5,061	69,02	30,98	172,4	175,0	88,6	89,9
Maïs	6,533	»	5,315	43,21	56,79	191,6	192,5	93,8	94,5

VARIA

Les colorants naturels encore employés en teinturerie et la détermination de leur valeur.

Par **M. von Cochenhausen.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, **1904**, p. 874.)

L'un après l'autre ont disparu de l'industrie les colorants extraits du règne animal ou du règne végétal, qui, au début du siècle passé, encombraient les manuels du teinturier. Il n'en est que peu qui subsistent et les nouveaux ouvrages ne donnent souvent sur eux que des indications brèves et inexactes. A l'époque où le plus ancien des colorants végétaux, l'indigo, paraît devoir céder le pas aux produits chimiques, il est peut-être indiqué de passer en revue celles de ces substances dont on se sert encore. Au reste, cette étude est intéressante et instructive. Le chimiste teinturier aura tout avantage à commencer son éducation par elle ; elle est en effet tout appropriée à fournir des explications sur les divers procédés chimiqnes de teinture.

Nous ne nous proposons pas de parler en détail de la nature chimique de ces substances. Le sujet est traité à fond dans *Die Chemie der naturlichen Farbstoffe* du Dr H. Rupe. Nous envisagerons seulement les principes et la nature de leur emploi, les raisons pour lesquelles on les utilise encore, les produits textiles qu'elles servent à teindre et les méthodes de détermination de leur valeur tinctoriale. Nous les prendrons à peu près dans l'ordre de leur importance.

Les matières végétales renfermant du tanin sont parmi les plus anciennes matières premières du teinturier. Si elles ont été remplacées comme colorants noirs par le noir ordinaire à base de tanin et de sels de fer, par le noir de campêche au chrome pour la laine et par le noir d'aniline pour le coton, on a par contre beaucoup augmenté leurs emplois comme mordants et fixateurs pour les mordants pour couleurs artificielles. Autrefois on n'employait que des décoctions de végétaux tannifères, mais aujourd'hui que l'industrie prépare à bas prix le tanin, on n'emploie plus guère ces décoctions que dans des cas spéciaux où il présentent encore un avantage, pour le sumac, par exemple. Outre le tanin technique, on emploie encore des extraits, comme ceux de châtaignier et de sumac pour teindre la soie en noir. En principe il n'y a rien à redire à l'emploi d'extraits concentrés par évaporation, si les extraits, indépendamment du teneur en tanin correspondant au prix, ne renferment pas ou peu d'acide gallique qui se forme facilement à partir du tanin. En effet, l'acide gallique n'est pas seulement inutile pour le teinturier, il est souvent nuisible. Les matières tannantes formant avec les colorants basiques des produits insolubles, on les emploie comme mordants. L'acide tannique ne perd pas cette propriété si, avant la teinture de la fibre, il est transformé en sel insoluble par traitement à l'émétique, à l'alun, au chlorure d'étain etc. Les oxydes métalliques renfermés dans ces combinaisons insolubles sont aussi des mordants, l'acide tannique ne sert donc pas seulement à mordancer, mais encore à consolider d'autres mordants. On ne l'emploie donc pas seulement pour les colorants basiques mais encore aussi pour les couleurs d'alizarine etc. Or, l'acide gallique réduit au minimum les sels de fer au maximum et ses sels d'aluminium, d'antimoine et de protoxyde de fer sont solubles dans l'eau, il ne peut donc servir à consolider les mordants. Mais sa formation à partir du tanin est très facile, les extraits du commerce en renferment donc tous plus ou moins. Si les couleurs au tanin doivent être pures et claires, la présence des matières colorantes des extraits est toujours défavorable. On obtiendra, dans ce cas, les plus beaux résultats en se servant du tanin pur. Pour les noirs et les teintes composées, les colorants des extraits entrent au contraire en ligne de compte, et il est bon de connaître leur teneur et leur nature en même temps que celle du tanin.

Les méthodes usuelles d'analyse des matières tannantes ne donnent pas toujours des résultats concordants, comme l'a signalé Gulden (*Zeits f. angew. Ch.*, **1904**, 1), même si l'on suit les instructions de l'Union internationale des chimistes de l'industrie du cuir. Ces méthodes sont insuffisantes pour le teinturier car il doit être renseigné aussi sur les matières autres que le tanin. Seul un essai de teinture comparée avec ce que donne le tanin pur ou un échantillon type pourra le fixer. Le mieux est de comparer chaque substance à un type, le sumac à du sumac, la noix de galle à de la noix de galle, etc., mais il est en pratique suffisant de comparer toutes ces substances au tanin pur.

L'acide tannique servant presque exclusivement au mordançage et à la teinture de la laine, on emploie, pour l'essai de couleur, un tissu léger en laine qu'on a débarrassé de son apprêt par ébullition avec une solution de carbonate de soude. Ce tissu ne doit pas être serré dans la main, mais pressé entre des feuilles de papier à filtre pour en exprimer l'eau. Avec 3-5 grammes de laine on obtient ainsi des couleurs absolument régulières Si l'échantillon a été serré dans la main, il se produit des teintes plus claires aux places qui ont été plus comprimées ; on ne peut alors comparer convenablement les couleurs.

Nous ne voulons pas donner ici une description complète d'un essai de teinture (Muspratt, *Technische Chemie*, t. IV, 3e éd., p. 120), nous n'indiquerons que les proportions à prendre de matières tannifères, de laine et de dissolvant.

Il faut, pour les essais de teinture au tanin, apporter une attention extrême à la proportion du dissolvant ; en effet, le bain n'est pas épuisé totalement par la laine — dans le cas contraire cette précaution est inutile — mais seulement dans la proportion de la quantité de laine employée. Il est donc absolu-

ment nécessaire d'employer pour l'échelle de comparaison et pour les essais la même quantité de dissolvant et de laine. Les proportions suivantes s'appliquent à de l'étoffe mince, bien débarrassée de son apprêt.

Pour préparer l'échelle de comparaison, on sèche à 105° du tanin ne renfermant pas plus de 5 % de matières étrangères et l'on en dissout 3 grammes dans 1 litre d'eau. On mélange à 200 centimètres cubes d'eau portée à 50° dans un becherglas 1, 2, 3, 10 centimètres cubes de cette solution, dans les 10 liquides ainsi obtenus on plonge 2 grammes de tissu humide et on les y laisse séjourner 12 heures. Au bout de ce temps on retire les bandes de tissu, on les essore légèrement entre deux papiers à filtrer et on les plonge pendant 15 minutes dans 200 centimètres cubes d'une solution de sulfate ferreux cristallisé à 0,375 % portée à 40°. On essore et on sèche.

Pour faire l'essai on prendra un poids de substance telle qu'il renferme environ 1,6-2 gr. de tanin, on l'épuisera à 5 ou 6 reprises par de l'eau bouillante et l'on complètera le volume à 1 litre. Avec 5 et avec 10 centimètres de ce liquide on teindra deux échantillons d'étoffe dans les mêmes conditions que l'étoffe type.

Supposons qu'on ait pris 5 grammes de noix de galle, si la teinte obtenue avec 10 centimètres cubes coïncide avec le N° 9 de l'échelle et si la teinte obtenue avec 5 centimètres cubes est comprise entre les N°s 4 et 5, c'est que 0,05 gr. de noix ont le même pouvoir tinctorial que 0,27 gr. de tanin, les noix de galle renferment donc 54 % de tanin. Avec un peu d'habitude on arrive à des résultats exacts même en présence d'une assez forte quantité de matières colorantes accessoires. On trouvera, en général, par ce procédé des résultats voisins de ceux qu'on obtient avec le permanganate quand on tient compte de la quantité de ce sel employée à l'oxydation des matières non tannantes.

Le cachou est employé comme couleur de base pour les teintes foncées et pour la production de brun sur coton très solide à la lumière et au lavage, on l'emploie beaucoup pour les bâches, toiles de tentes, etc. Il y a déjà plusieurs années que j'ai exposé (*Monatschr. f. Text. Ind.*) mes idées — confirmées depuis par Hummel et Brown (*J. Soc. Chem. Ind.*, XV, 422) — sur les combinaisons que renferme cette substance. La décoction fraîchement préparée du bois ne peut renfermer de catéchine en raison de la faible solubilité de ce composé. Il est probable qu'elle renferme un glucoside analogue à celui de l'hématoxyline dans le campêche et de ceux que renferme la sève de beaucoup de végétaux. Pendant l'évaporation de l'extrait, le glucoside est dissocié en glucose et catéchine qui, par élimination d'eau, donne de l'acide catéchique facilement soluble et des corps peu ou pas solubles tels que les acides japonique, rubinique etc,. Les composés les plus importants du cachou sont l'acide catéchique et la catéchine.

L'acide catéchique donne, avec le tartre, un précipité jaune clair, précipite les solutions des alcaloïdes et de colle et se combine à la peau animale La catéchine ne donne de précipité ni avec le tartre, ni avec les solutions d'alcaloïdes ou de gélatine. En traitant la catéchine pure par le bichromate de potasse il ne se produit une coloration rouge qu'au bout d'un certain temps, l'acide catéchique, dans les mêmes conditions, donne immédiatement un précipité brun rouge. Par conséquent, par les méthodes ordinaires de teinture (traitement subséquent au bichromate) on obtient un beau brun avec l'acide catéchique et pour ainsi dire pas de coloration avec la catéchine. Si l'on tient, en outre, compte de l'observation générale que le cachou préparé à 130° possède une plus grande puissance colorante que le cachou ordinaire, et que la teinte du coton imprégné de cachou est beaucoup plus foncée si on le passe au vaporisage avant de le traiter au bichromate, il semble logique d'admettre que la matière colorante du cachou n'est pas la catéchine mais l'acide catéchique formé à ses dépens. Il est probable que, lors de la préparation de l'extrait, la catéchine se transforme en l'anhydride signalé par Etti (*Ann. Chim.*, CLXXXVI, 332) et que ce corps se comporte, avec le bichromate, comme l'acide catéchique. L'emploi de cachou non préparé à 130° est donc très désavantageux.

On ne peut déterminer la valeur du cachou, qui est souvent falsifié et qu'on juge d'ordinaire d'après sa dureté, son goût, sa couleur et sa solubilité, par titrage au permanganate en employant une solution d'indigo comme indicateur. Ce titrage indique bien la proportion de substances oxydables, mais non la quantité de matières utiles pour le teinturier. Cette question ne peut donc encore être résolue que par un essai de teinture.

L'acide catéchique présentant les mêmes propriétés que le tanin, il faut prendre, pour les essais, les mêmes précautions en ce qui concerne les quantités de dissolvant et de tissu. Pour établir l'échelle de comparaison, on teint, avec des quantités croissant également de 0,15-15 % d'un bon cachou, des échantillons de coton du poids de 2 grammes. On peut prendre aussi de l'acide catéchique pur du commerce ou préparé, à partir du cachou, par la méthode de Lowe (*J. Prakt Chem.*, CV, 75). On teint de même un échantillon de 2 grammes de coton avec 7,5 % et 15 % de cachou à analyser. On emploie 200 centimètres cubes d'eau, on chauffe durant 1 heure à 90°-100°, on laisse refroidir dans le bain, on exprime entre des feuilles de papier à filtrer et l'on plonge pendant 20 minutes dans 200 centimètres cubes d'une solution à 0,1 % de bichromate de potasse.

Parmi les bois employés en teinture, le campêche a pris depuis longtemps une place importante et il l'a conservée en raison de son bas prix. Le noir le meilleur marché est encore actuellement le noir au chrome pour la laine et le noir au fer pour le coton. Aucun colorant artificiel ne donne un plus beau noir bleu que le campêche sur mordant au chrome, et il est plus solide que toutes les matières colorantes dérivées du goudron. Déjà au début du siècle précédent, on n'employait que le bois râpé. La première fabrique d'extrait a été créée entre 1830 et 1840 et, actuellement, on prépare de grandes quantités de ce produit en Amérique, en France, en Allemagne et en Suisse. Les avis étaient autrefois partagés sur la valeur de ces diverses préparations. On peut affirmer aujourd'hui que les fabriques allemandes livrent au moins d'aussi bonne marchandise que celles des autres pays. Mais on sait aussi qu'il est excessivement rare de trouver, dans le commerce, des extraits purs et qu'en particulier les produits à bas prix sont additionnés de mélasse et d'extraits de châtaignier et de quebracho.

Dans leur ignorance sur les réactions chimiques qui se passent, les teinturiers croyaient autrefois que les extraits ne pouvaient être employés que pour le coton et les décoctions pour la laine, surtout mordancée au chrome ; il fallait employer des décoctions de campêche. L'étude chimique du phénomène a montré la base et aussi l'inexactitude de ce point de vue.

La sève du campêche, comme celle de beaucoup d'autres végétaux, renferme la matière colorante, l'hématoxyline, sous forme d'un glucoside qui ne présente pas, en lui-même, de propriétés tinctoriales. Ce composé doit d'abord être dissocié en hématoxyline et glucose et celle-là transformée par oxydation en hématéine. La décomposition du glucoside s'effectue pendant la fermentation du suc du bois ou pendant la concentration de ses décoctions en extraits liquides ou solides. L'oxydation de l'hématoxyline s'effectue pendant ces opérations grâce à l'action de l'oxygène de l'air, ou bien alors il faut que cette réaction puisse s'effectuer pendant la teinture. Mais comme l'oxydation ne s'arrête pas à l'hématéine, qu'elle se poursuit en donnant naissance à des produits insolubles ou colorant la fibre en jaune ou en brun, la valeur de l'extrait dépend de la façon dont on a conduit la fermentation et l'évaporation. Cette suroxydation ne porte que sur l'hématéine, il est donc préférable d'avoir des produits renfermant beaucoup d'hématoxyline et peu d'hématéine. C'est la raison pour laquelle on ne voulait pas, jadis, employer les extraits pour teindre sur chrome. Quand on teint le coton on traite d'abord la fibre aux sels de fer et l'oxyde ferrique donne directement une laque noire avec l'hématéine et existe toujours en quantité suffisante pour oxyder l'hématoxyline. Pour teindre la laine, on la mordance avec du bichromate additionné de tartre de sorte qu'elle renferme de l'oxyde et de l'acide chromiques. En effet, l'hématéine se combine directement avec l'oxyde de chrome et l'acide chromique oxyde l'hématoxyline. Si la laine est imparfaitement purifiée ou si les bains renferment trop de matières organiques, tout l'acide peut être réduit en oxyde et l'hématoxyline reste inutilisée. La laine mordancée verte ne doit pas être teinte aux extraits pauvres en hématéine. C'est pour cela que les teinturiers prenaient des décoctions fermentées, mais non suroxydées par concentration, renfermant donc beaucoup d'hématéine.

Ce processus s'observe aussi avec beaucoup d'autres matières colorantes. On emploie, même souvent, le même procédé pour les couleurs d'alizarine qui n'ont pas besoin d'être oxydées, alors qu'on obtient des teintes beaucoup plus belles par mordançage au fluorure de chrome et au tartre, ce qui ne donne que de l'oxyde de chrome. Pour le cachou, et, comme nous le verrons, pour le bois du Brésil, il faut, comme pour le campêche, un agent oxydant à côté du mordant proprement dit.

Pour déterminer la valeur du campêche et de ses extraits, il faut employer des réactions analogues à celles qui se passent lors de son emploi. L'hématéine doit rencontrer, dans la laine à teindre, de l'oxyde de chrome pour former sa laque, sans être suroxydée. Pour l'hématoxyline, il faut qu'elle se trouve en présence d'acide chromique pour être oxydée en hématéine. Il faut donc mordancer la laine avec du bichromate et un agent faiblement réducteur, l'acide tartrique de préférence. L'appréciation des teintes n'est pas possible pour les couleurs trop foncées et le bain doit être épuisé, il ne faut donc employer qu'une quantité de colorant suffisante pour produire des tons bleus et non noirs. En outre, il ne faut pas que la laine *renferme trop d'acide chromique. On se convaincra, en effet, facilement, par un essai*, que la même quantité de bichromate (environ 3 % du poids de la laine) nécessaire pour obtenir en grand du noir, provoquerait des erreurs lorsque, pour l'échantillonnage, on n'emploie que peu de colorant afin d'obtenir des teintes plus claires. C'est qu'il pourrait se produire une suroxydation du colorant. C'est pour cette raison que les essais faits avec la laine à teindre mordancée comme pour les applications en grand, ainsi qu'on les fait souvent, ne signifient rien.

Ce qui convient le mieux c'est un tissu léger en laine qu'on mordance en le faisant bouillir pendant une heure avec 1 % de son poids de bichromate de potasse et 2 % de son poids de tartre. Pour établir une échelle comparative on teint 10 bandes égales de tissu mordancé avec 0,05 % — 0,10 % — 0,15 % — 0,20 % — 0,25 % — 0,30 % — 0,35 % — 0,40 % — 0,45 % — 0,50 % de son poids d'hématoxyline pure, qu'on prépare facilement par recristallisation en beaux cristaux jaune paille. Si l'on doit déterminer aussi la quantité d'hématéine, on prépare une échelle analogue à la précédente avec les mêmes quantités d'hématéine pure. La laine est alors mordancée à l'oxyde de chrome par ébullition d'une heure avec 3 % de fluorure de chrome et 3 % de tartre. On prépare l'hématéine en oxydant avec précaution par l'acide azotique de l'hématoxyline pure dissoute dans de l'éther. Pour l'essai on teint en deux teintes, l'une plus claire, l'autre plus foncée, de la laine mordancée des deux façons indiquées ci-dessus. La quantité de colorant à employer dépend de sa qualité. On emploie, en général, 0,5-1,0 % d'extrait sec, 1-2 % d'extrait liquide, 2,5-5 % de bois non gâté et 5-10-20 % de bois mal conditionné. Souvent aussi on fait bouillir avec de l'eau une quantité plus grande de substance, on filtre, on dilue à un volume déterminé et on fait l'essai sur une fraction aliquote de ce volume. On jette la laine mordancée dans le bain froid, on porte à l'ébullition en une demi-heure et l'on fait bouillir une demi-heure également.

On a dissous, par exemple, 5,53 gr. d'extrait solide dans un litre d'eau, les échantillons de laine pesaient 5 grammes. Deux échantillons furent teints chacun avec 5 centimètres cubes soit 0,553 % d'extrait, et deux autres avec le double soit 1,106 % d'extrait. La teinte de l'échantillon clair mordancé au bichromate était comprise entre les N°s 3 et 4 de l'échelle pour hématoxyline (0,15 et 0,20 d'hématoxyline pure), celle de l'échantillon foncé coïncidait avec le n° 7 (0,35 % d'hématoxyline). Les 1,106 parties d'extrait avaient donc la même valeur que 0,35 parties d'hématoxyline. L'extrait renfermait donc 31,7 % d'hématoxyline et d'hématéine. L'échantillon mordancé au fluorure de chrome et teint avec 1,106 % était compris entre les N°s 1 et 2 de la seconde échelle 1,106 parties d'extrait avait donc le même pouvoir tinctorial que 0,075 parties d'hématéine. L'extrait renfermait donc 6,8 % d'hématéine et 31,7 — 6,8 = 24,9 % d'hématoxyline. Mais comme, pendant la teinture, une fraction de l'hématoxyline se transforme en hématéine, de sorte qu'une laine mordancée à l'oxyde de chrome et teinte à l'hématoxyline pure est toujours légèrement bleue, malgré l'absence d'acide chromique, et que sa teinte

coïncide avec le N° 1 de l'échelle, il faut soustraire de la quantité d'hématéine celle indiquée par cet essai à blanc, qui s'est formée pendant l'opération. Pour 1,106 parties d'extrait, il faut donc soustraire 0,05 parties soit 4,5 %. En réalité l'extrait renfermait donc 6,8 — 4,5 = 2,3 % d'hématéine et 31,7 — 2,3 = 29,4 % d'hématoxyline.

Les extraits commerciaux étant rarement purs, mais le plus souvent mélangés de mélasse d'extrait de châtaignier ou de quebracho, il est souvent important de déterminer ces additions. Une donnée commode est la teneur en cendres rapportée à la substance anhydre. L'extrait de campêche pur sec renferme au plus 1,5 % de cendres.

On n'a que peu de renseignements sur la teneur en cendres des extraits tanniques.

D'après Paessler on peut tabler sur les valeurs suivantes :

	Eau %	Matières tannantes %	Matières minérales %	Cendres de substances sèches %
Extrait de châtaignier liquide	62-58	24-28	0,4-1,0	1,5-3,5
» » pâteux	54-50	35-40	0,6-1,2	
» québracho liquide	62-56	30-38	0,4-1,0	1,0-2,5
» » pâteux	56-48	36-46	0,5-1,2	
» » solide	23-16	60-72	0,6-1,5	

L'addition de ces extraits ne modifie donc pas la teneur en cendres de l'extrait de campêche, les autres extraits tannifères, qui ne sont pas employés à cet effet, — pin, myrobalane, sumac, etc. — renferment 5-18 % de cendres.

Par contre la mélasse renferme 50 % de sucre, 30 % d'autres corps solides et 20 % d'eau et environ 10 % de cendres. On peut déjà reconnaître l'addition de mélasse aux extraits solides en ce qu'ils sont plus difficiles à purifier et qu'à l'air ils se résolvent en pâte. Tandis aussi que la cendre de l'extrait pur est blanche, les extraits renfermant de la mélasse donnent des cendres foncées en proportion bien supérieures à 1,5 %. Un extrait à 60 % de matières solides, 40 % d'eau et 1,2 % de cendres et une mélasse à 20 % d'eau et 80 % de matières solides (dont 50 % de sucre et 10 % de cendres) donnèrent les résultats suivants :

	Eau %	Teneur de l'extrait brut		Teneur de l'extrait sec	
		Cendres %	Sucre %	Cendres %	Sucre %
100 d'extrait 25 de mélasse	36	3,0	12,5	4,5	15,6
» » 50 »	33	4,2	17,0	6,2	25,0
» » 100 »	30	5,6	25,0	8,0	36,0

La quantité des cendres et leur aspect permet déjà de se faire une idée sur la quantité de mélasse ajoutée.

On peut aussi la déterminer directement d'une façon approximative par le procédé suivant. On prépare de l'hydrate ferrique en décomposant, en présence de chlorure d'ammonium, 90 grammes d'alun ferrique cristallisé avec de l'ammoniaque en excès, on lave sur un filtre jusqu'à disparition de la réaction du chlore, on jette alors le contenu du filtre dans un ballon jaugé d'un litre. 50 centimètres cubes de liquide renferment en suspension 1 gramme d'hydrate ferrique. Ce composé oxyde l'hématoxyline en hématéine et fixe celle-ci à l'état de sel d'oxyde de fer.

$$C^{16}H^{8}(OH)^{6} + H^{2}O + Fe^{2}(OH)^{6} = C^{16}H^{6}(OH)^{3} + 2\,Fe(OH)^{2} + 6H^{2}O$$

$$2\,Fe(OH)^{2} + 2\,Fe^{2}(OH)^{6} = 2\,Fe^{3}(OH)^{8}$$

$$C^{16}H^{6}(OH)^{6} + Fe^{2}(OH)^{6} = C^{16}H^{6}O^{6}Fe^{2} + 6\,H^{2}O$$

$$C^{16}H^{8}(OH)^{6} + 4\,Fe^{2}(OH)^{6} = C^{16}H^{6}O^{6}Fe^{2} + 2\,Fe^{3}(OH)^{8} + 8\,H^{2}O.$$

320 parties d'hématoxyline cristallisée nécessitent 214 parties d'hydrate ferrique. L'hydrate précipite aussi les acides tanniques, presque tout l'acide gallique et presque toutes les combinaisons non sucrantes de la mélasse. Malheureusement il y a toujours, en même temps, un peu de sucre entraîné, ce qui fait que le procédé n'est pas quantitatif absolument. Cette fraction est cependant faible, elle dépend de la concentration de la solution et de la quantité d'hydrate mis en œuvre. Mais comme l'extrait de campêche pur ne laisse, après cette opération, jamais plus de 2-2,5 % de résidu et qu'on n'ajoute jamais de faibles quantités de mélasse, on en reconnaît ainsi facilement la présence.

On dilue dans 200 centimètres cubes d'eau une quantité d'extrait équivalant à 0,5 gr. de résidu sec, on ajoute 100-150 centimètres cubes d'hydrate ferrique en suspension, on fait bouillir un quart d'heure, on complète le volume à 500 centimètres cubes, on filtre sur un filtre N° 602 de Schleicher et Schöll, on évapore à sec, au bain-marie, dans une capsule tarée et l'on pèse. Après inversion on peut rechercher le sucre dans le résidu par la liqueur de Fehling.

Morpurgo (*Giorn. d. Farm. d. Trieste*, 1897, II, 355) a, dans le même but, recommandé le carbonate basique de plomb en suspension dans l'eau. Ce composé ne fixe pas le sucre ni les autres composants

de la mélasse, mais il faut en employer un grand excès pour précipiter totalement la matière colorante. En outre, l'hydrate de fer est beaucoup plus facile à laver que le carbonate basique de plomb, et il n'est pas nécessaire, comme pour ce dernier, de ne l'employer que peu de temps après sa préparation.

L'addition d'extraits tannants est beaucoup plus difficile à déterminer avec certitude. On utilise, dans ce cas, la réaction du sulfure d'ammonium. On ajoute à une solution de 5 grammes d'extrait sec dans un litre d'eau les 2/3 de son volume de sulfure jaune d'ammonium. Si l'extrait est pur, la solution prend une teinte foncée et il se produit un précipité floconneux, brun et peu abondant. Quand l'extrait renferme du tanin, il se forme aussitôt un précipité dense, gris clair et caillebotté. En prenant des solutions plus diluées, 1 gramme par litre, la réaction est plus nette, l'extrait pur se trouble seulement en se colorant, en présence de tanin il se produit, en peu de temps, un précipité qui se rassemble en gros flocons.

On n'a rien annoncé de nouveau sur le traitement préliminaire des bains de campêche à l'ammoniaque et à l'air (*Monatsschr. f. text. Ind.*, **1890**, N° 12). Il semble cependant qu'on a cherché à produire l'oxydation de l'hématoxyline dans les extraits. Ils portent, en effet, souvent les mentions « fermenté » ou « à partir de bois bien fermenté. » Nous avons aussi trouvé nombre d'extraits normaux renfermant 0,6 % Mn. soit 0,95 % MnO^2 ou, 1,73 % $KMnO^4$. Ces extraits renfermaient toujours une forte proportion de matières insolubles.

La teneur en eau du bois râpé et fermenté du commerce oscille entre 8 et 36 %. L'essai de teinture est seul probant, bien que les connaisseurs soient déjà renseignés par l'aspect et la couleur du produit. J'ai eu entre les mains un échantillon de bois fermenté à 8 % de colorant et 12 % d'eau, au bout de 12 ans la teneur en eau était tombée à 8,4 %, la proportion de matière colorante n'avait pas changé. J'ai eu aussi des bois à 34,5 % d'eau et 4 % de colorant qui étaient de bonne qualité et d'autres ne valant rien à 8-11 % d'eau et 1,5-2,5 % de colorant.

Il existe peu de travaux sur la matière colorante du bois de Brésil et de ses extraits qui traitent de ses emplois en teinturerie, ils sont presque tous limités à la détermination de la constitution de ces substances et à leurs produits d'oxydation et de réduction. Aussi ne connait-on pas exactement le rôle que jouent dans la teinture ces matières colorantes. On estime que la brésiléine en est le principe colorant, il est à supposer que le bois frais n'en renferme que le glucoside. Cette combinaison est détruite par les acides faibles ou la fermentation, et il se forme de la brésiline qui, par oxydation, donne de la brésiléine. Ces phénomènes se produisent pendant la concentration des extraits, et l'on ne cherche pas à les favoriser par la fermentation. En raison de ce fait, ces extraits renferment peu de brésiléine et surtout de la brésiline ; on en emploie donc, pour la teinture, une proportion beaucoup plus forte que de campêche. Un essai de teinture est très instructif à cet égard : en teignant de la laine mordancée avec un mordant non oxydant (5 % d'alun et 5 % de tartre ou 3 % de fluorure de chrome et 3 % de tartre) on n'obtient, avec 0,5 gr. de brésiline pure qu'une teinte rouge faible. Mais si l'on rend au préalable le bain légèrement alcalin et qu'on y fasse passer un courant d'air pendant 1/4 d'heure, il se produit des teintes notablement plus foncées. Le même phénomène est provoqué par addition d'acétate de chaux (1-2 %) ou si l'on mordance avec un mordant oxydant (1 % de bichromate et 0,3 % d'acide sulfurique). En raison de ces faits, les essais snr mordant non oxydant donneront des teintes d'autant plus foncées qu'ils auront été plus prolongés, et l'on n'obtiendra la valeur correspondant à la brésiline totale qu'en mordançant à l'acide chromique.

La détermination de la valeur de l'extrait se fait comme pour le campêche. L'échelle comparative se fait avec 10 échantillons teints avec 0,05 % — 0,5 % de brésiline pure sur de la laine mordancée avec 1 % de bichromate et 0,5 % d'acide sulfurique. On trouve la brésiline presque pure dans le commerce, et on la purifie facilement en la recristallisant avec addition d'un peu d'acide sulfurique. Pour les essais. on emploiera 0,5 et 1,0 % d'extrait liquide, 1 et 2 % d'extrait sec et 2,5 et 5 % de bois.

Il n'existe pas de données sur la recherche des additions ni sur la proportion des cendres des extraits normaux. La teneur en eau du bois doit être analogue à celle du campêche.

Son peu de solidité et son prix relativement élevé font qu'on n'emploie plus guère le bois de Brésil, il sert surtout à nuancer d'autres teintes et à la préparation du brun bois pour laine avec le fustique et le campêche.

Il résulte des recettes mêmes de teinture qui indiquent l'emploi d'une quantité énorme de ce bois qu'on s'est toujours trompé sur le rôle que jouent les colorants qu'il renferme en teinture. Les mordants indiqués ne tiennent pas compte du fait qu'on se trouve en présence soit de brésiline, soit de brésiléine. On veut mordancer le coton avec 20-30 % de sumac ou de combinaisons d'étain ou d'alumine non oxydantes, et l'on emploie 100 % de bois et 200 % pour le faux rouge turc en n'échauffant que peu le bain. On indique 50 % de bois pour la laine mordancée aux sels d'alumine, et l'on ne veut pas chauffer au-dessus de 80° pour ne pas obtenir une teinte trouble, due vraisemblablement à des suroxydations plus visibles que pour le campêche. Ce n'est que pour les teintes rouge grenat et puce sur laine qu'on n'indique pas la proportion de colorant. Celle-ci n'est pas supérieure à celles que nécessitent les autres colorants parce qu'alors on mordance au bichromate additionné d'acide sulfurique, ce qui permet l'oxydation de la brésiline. Certaines données montrent aussi qu'on a fait des essais timides sur la fermentation et l'oxydation. On propose, par exemple, d'abandonner un certain temps dans un lieu frais la décoction de bois de Brésil afin d'obtenir des teintes plus pures avec un meilleur rendement Leuchs a remarqué aussi que la qualité du bois du Brésil s'améliore quand on le conserve un certain temps à l'humidité. Dingler recommande d'ajouter à la décoction bouillante du lait caillé ; il se pourrait que la caséine sépare les corps étrangers, résines, etc., et que l'acide lactique favorise la décomposition du glucoside.

Les divers bois du Brésil ont à peu près la même teneur en colorant que les divers campêches, 5-10 %, il doit donc en être de même pour les extraits. On pourrait donc, en traitant le premier comme le second, ne plus recourir aux quantités énormes que préconisent les anciennes recettes, mais cela a peu d'importance, car ce produit aura bientôt totalement disparu de la teinturerie.

On ne peut faire que des hypothèses sur le rôle joué par les matières colorantes du santal, du fustique, de l'écorce de quercitron, des graines d'Avignon, car, même dans ces dernières années, on n'a pas effectué sur elles de recherches scientifiques et cela parce que leur emploi décroît de plus en plus. Les couleurs obtenues étaient pourtant très bon marché et dépassaient en solidité et en beauté la plupart des colorants artificiels.

La santaline est le principe colorant du bois de santal ; en raison de sa faible solubilité il est peu probable qu'elle soit renfermée telle quelle dans la sève de l'arbre vivant. Les jeunes pousses de *Pterocarpus santalinus* sont jaunes intérieurement, leur section ne rougit que sous l'action oxydante de l'air et la puissance tinctoriale du bois augmente avec son âge. On a trouvé aussi, en outre, dans le santal, des combinaisons brunes peu solubles. Il est donc vraisemblable que les colorants sont renfermés à l'état de glucosides dans la sève et que l'oxydation décompose ces corps. De la racine de garance aussi l'on n'a pu, pendant longtemps, extraire de préparations utiles en raison de la faible solubilité de la matière colorante ; on n'y est arrivé qu'en extrayant la racine fraîche et en séparant ensuite le colorant par décomposition du glucoside.

On ne trouve pas dans le commerce des extraits de santal, il faut employer le bois réduit en menus fragments. La santaline teint la laine non mordancée en rouge brun clair, elle forme, avec l'alumine, l'oxyde d'étain, celui de fer et celui de chrome des laques rouges et brunes. Souvent on passe la laine dans un bain de santal, puis au mordançage, puis, de nouveau, à la teinture. La laine traitée préliminairement au santal a une telle tendance à absorber l'indigo blanc, qu'on obtient en deux fois la teinte qu'on n'obtiendrait pas en quatre fois avec de la laine non traitée. On emploie aussi ce bois combiné à d'autres colorants pour obtenir des teintes brune, bronze et olive.

On ne peut déterminer la valeur du santal que par un essai de teinture. On emploie ordinairement de la laine mordancée avec 1-2 % de bichromate de potasse ; il est cependant plus logique d'ajouter au bain du tartre ou mieux encore d'employer 3 % de fluorure de chrome et 3 % de tartre. En effet, il n'est pas besoin d'oxyder la santaline pendant la teinture, elle ne donne, dans ce cas, que des colorants bruns. On reconnaîtra très facilement l'impureté croissante des teintes en mordançant plusieurs échantillons avec du fluorure de chrome et du tartre, du bichromate et du tartre, du bichromate seul et enfin du bichromate et de l'acide sulfurique. On peut employer le sel d'étain également. On fait bouillir le bois avec de l'eau pendant un quart d'heure, on ajoute la laine mordancée sans enlever le bois et l'on chauffe encore une heure. On établira l'échelle de comparaison avec 10 échantillons de laine et 1-10 % d'un bois de bonne qualité. On prend 5 % et 10 % du bois à essayer.

La quercétine, le principe colorant du quercitron, est renfermé, dans la sève de ce végétal à l'état de glucoside, la quercitrine, qui au fur et à mesure que l'écorce vieillit, se dédouble en quercétine et isodulcite. Cette écorce renferme, en outre, une assez forte proportion de matières tannantes qui nuisent à la vivacité des teintes obtenues. Aussi on les élimine en ajoutant au bain, avant de teindre, une solution de gélatine ou d'alun et l'on écume. Quand on emploie les écorces, on n'utilise que la fraction de quercétine libérée de la totalité de la quercitrine. Aussi les essais de teinture ne décèlent-ils que peu de colorants et emploie-t-on une forte quantité de bois pour la teinture. L'emploi des extraits est plus avantageux car le glucoside se décompose pendant leur fabrication. En outre, il ne peut y avoir de déchet, la quercétine ne se transforme en matières brunes qu'en présence des alcalis. C'est l'extrait dénommé « flavine », préparé d'abord en Amérique, qui donne les teintes les plus franches et les plus vigoureuses. Il est analogue à celui que préconisait Leeshing déjà en 1855. Il le préparait en faisant bouillir l'écorce avec de l'acide et l'expulsant ensuite par lavage, ou en faisant bouillir avec du carbonate de soude et en précipitant de cette solution la quercétine par addition d'acide.

La quercétine est très difficilement soluble dans l'eau ; elle forme, avec l'alumine et l'oxyde d'étain, une laque jaune ou jaune orange, brun jaune avec l'oxyde de chrome et jaune sale avec l'oxyde de fer. Elle est peu employée seule pour teindre la laine, on s'en sert surtout pour nuancer.

La valeur des écorces et des extraits peut être déterminée par un essai de teinture. Le résultat en est cependant peu certain, et les teintes doivent être comparées à une échelle préparée avec des écorces ou un extrait type, parce que les teintes préparées avec la quercétine pure sont plus pures et plus claires et offrent une autre nuance de jaune. On mordance la laine avec 2 % de sel d'étain et 2 % d'acide oxalique. On établit l'échelle avec 1-10 % d'extrait, ou 5-50 % d'écorce. On prend pour les essais 5 et 25 % d'extrait, et 10 et 50 % d'écorce.

On a trouvé dans le fustèque, comme matière colorante, de l'acide moringique libre et son sel de chaux. Il donne, avec les oxydes métalliques, une laque colorée, sans qu'il soit nécessaire de l'oxyder au préalable. Le quercitron renferme aussi des matières tannantes jaunes à partir desquelles on prépare la maclurine ou acide morintannique. En raison de la présence de ces matières, les teintes obtenues avec le quercitron sont moins franches et pures que lorsqu'on emploie la morine pure et il est difficile, pour le dosage, de prendre la morine pure comme terme de comparaisen. Sur mordant à l'étain, la morine pure donne une teinte jaune canari à reflet vert ; les extraits et l'écorce donnent une teinte plus rouge ou rouge brun. Les couleurs sont plus belles si on traite ces derniers bains avec une solution d'alun ou de gélatine pour en séparer le tannin. Mais celui-ci ne gêne en rien lorsqu'il ne s'agit que de nuancer le brun et l'olive sur laine ou le noir de campêche sur laine ou sur coton. En employant un mordant oxydant la couleur vient brune.

Pour les essais, on prépare une échelle sur laine mordancée à 2 % de sel d'étain, et 2 % d'acide oxalique ; on emploie 0,5-5 % d'extrait solide, 1-10 % d'extrait liquide, ou 2,5-25 % de bois. Pour les matières à doser, on prendra 2,5 et 5 % d'extrait solide, 5 et 10 % d'extrait solide et 12,5 et 25 % de bois.

La xanthorrhamine renfermée dans les graines d'Avignon est un glucoside qui, par ébullition avec les acides dilués, fournit de la rhamnétine : Herzig a montré que ce produit est une monométhylquercétine. La rhamnétine forme, avec l'alumine et l'oxyde d'étain, une laque jaune vif. On n'emploie plus

guère ses extraits que pour nuancer les couleurs vaporisées sur coton. La rhamnétine convient très bien pour l'impression sur coton parce que la laque ne se produit pas immédiatement, mais seulement sous l'influence lente de la fibre ou par vaporisage. On prépare une teinte pour impression en épaississant le bain avec de la gomme adragante et ajoutant de l'alun et du sel d'étain. La laque jaune se forme en abandonnant 2 ou 3 jours l'étoffe imprimée dans une chambre humide et chaude, ou en vaporisant.

Cette formation lente de la laque est aussi caractéristique pour l'acide carminique le principe colorant de la cochenille, dont on a pour ainsi dire abandonné l'emploi. On teignait la laine suivant plusieurs procédés, avec ce produit : 1° On mordançait, puis on passait au bain de cochenille ; 2° On passait dans un sel bain renfermant le mordant et le colorant ; 3° On passait la laine dans un bain ne renfermant qu'une fraction du mordant, puis dans une seconde cuve contenant le reste du mordant et la teinture ; 4° La première cuve renfermait, outre le mordant, une partie de la cochenille, la seconde le reste ; 5° On mordançait puis on ajoutait directement dans le bain la cochenille.

On ne connaît plus guère que de nom les autres matières colorantes naturelles.

On emploie encore, dans certains cas spéciaux, la racine de curcuma et l'orseille.

La curcumine teint la laine et la soie non mordancées. Elle n'est pas employée pour les jaunes purs qui sont peu stables à l'air et à la lumière, et brunissant en présence des plus faibles alcalis et même du savon. On ne s'en sert que pour nuancer.

Les osiers, qui servent à la préparation de l'orseille, renferment des glucosides d'acides qui, sous l'influence des acides, des alcalis ou de la fermentation, se transforment en orcine et acide carbonique. C'est l'orcine qui est le point de départ de ces colorants. Sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque elle donne de l'orcéine qui peut former à son tour, comme l'hématine, des produits de suroxydation. Ceux-ci sont, en partie, insolubles dans l'eau, ne colorent pas ou nuancent la teinte. Les préparations d'orseille du commerce renferment, suivant le fabricant et les plantes employées, des produits d'oxydation de l'orcine dénommés orcéine, et des composés acides primitifs. L'orseille ordinaire ou orseille en pâte, renferme encore des parties ligneuses et des acides minéraux. Les extraits simples et doubles, le carmin d'orsellle sont préparés par un traitement analogue à celui qu'on faisait subir à la garance. On solubilise les acides primitifs en en formant des sels de chaux ou d'ammoniaque, puis on les extrait à l'eau. On expose alors la solution claire et ammoniacale à l'action de l'air, ou on la précipite par l'acide chlorhydrique ; on redissout dans l'ammoniaque et on oxyde à l'air.

Pour la préparation de la pourpre française, cette opération se fait à chaud ; on sépare ensuite le colorant par addition d'acide sulfurique ou de chlorure de calcium. Dans ce dernier cas, l'orcéine calcique est insoluble dans l'eau, et il faut la décomposer par l'acide sulfurique ou par l'acide oxalique.

On désigne les préparations d'orseille sous les noms de persio, cudbear, indigo rouge, orchelline.

L'orcéine teint la laine et la soie non mordancées en violet, elle sert surtout à nuancer les teintes brunes sur laine et soie.

L'orcéine ne peut être préparée à l'état pur, elle renferme toujours des produits de suroxydation, on ne peut donc s'en servir pour préparer une échelle type. Les différences de concentration des diverses préparations sont telles qu'il faut toujours faire un essai préliminaire pour voir la quantité à employer, les produits sont souvent falsifiés avec d'autres colorants, notamment avec de la fuchsine. Parmi les nombreux procédés qui servent à déceler cette substance, nous recommanderons l'analyse capillaire décrite par Goppelsroeder (*Die Darst. der Farbstoffe durch Elektrolyse*, p. 56.)

Un admirateur de M. Marcelin Berthelot

« Monsieur le Docteur Quesneville, directeur du *Moniteur Scientifique*,
Paris

26 octobre 1905.

« Monsieur,

« Je suis professeur. C'est vous dire que je ne suis pas très riche et ne peux me payer tous les abonnements que je désirerais : je suis obligé de me contenter de ceux de la maison.

« Toutefois je suis averti, par un journal, de la campagne saine et vigoureuse que vous menez contre M. Berthelot. La dignité de la science moderne doit vous en savoir gré. Voulez-vous, je vous prie me faire adresser le numéro du *Moniteur Scientifique* où vous parlez du laboratoire de Meudon. Je vous en retournerai le prix dès que je le connaîtrai.

« Si vous poussiez la bonté jusqu'à m'indiquer les numéros où se trouvent vos autres articles sur la même question, vous m'obligeriez infiniment.

« Veuillez croire, Monsieur, à mes sentiments les plus distingués. »

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 septembre. — Remarques sur l'état actuel des recherches solaires et sur les moyens de les améliorer. Note de M. H. Deslandres.

— Sur une équation différentielle du quatrième ordre. Note de M. Gaston Darboux.

— Sur quelques propriétés des rayons et du radium. Note de M. Henri Becquerel.

On sait que les rayons α du radium présentent les propriétés remarquables suivantes : 1° Le faisceau des radiations α se comporte comme homogène, c'est-à-dire comme constitué par des particules douées toutes de la même déviabilité dans le champ magnétique ; 2° la trajectoire de ces particules dans un plan normal au champ, et dans l'air, au lieu d'être une circonférence de cercle, est une courbe dont le rayon de courbure va en augmentant avec la longueur de la trajectoire. L'hypothèse la plus simple pour rendre compte de l'augmentation du rayon de courbure serait de supposer que le rapport m/e, de la masse à la charge positive transportée, augmente et que l'accroissement porte vraisemblablement sur la masse m qui pourrait recueillir sur son parcours des particules matérielles. Toutefois certains auteurs n'ont pas admis cette hypothèse. MM. Bragg et Kleeman, dans un intéressant travail sur les rayons α du radium, après avoir montré que la loi qui représente l'ionisation de l'air en fonction de la distance à la source, présente plusieurs changements brusques dont le premier se trouve à 3 centimètres environ du radium, ont émis l'idée que l'absorption ralentissait les rayons α ; dans la source elle-même, les couches inégalement profondes émettraient des rayons inégalement ralentis au travers des couches supérieures, et leur action s'arrêterait à des distances inégales de la source. D'après ces auteurs, un faisceau de rayons inégalement pénétrants, et dont les trajectoires seraient d'autant moins infléchies qu'elles sont plus loin, donnerait, pour le lieu des points d'absorption totale, supposés être seuls efficaces, une trace dont le rayon de courbure irait en augmentant, et qui aurait un bord net du côté dévié et estompé du côté non dévié.

Plus récemment M. Rutherford a adopté ces hypothèses en les appuyant sur une importante expérience. Reprenant le dispositif qu'avait employé M. Becquerel pour établir les propriétés des rayons α du radium indiquées ci-dessus, mais opérant dans le vide et se servant non plus d'un sel de radium, mais d'un fil activé par l'émanation du radium, M. Rutherford a observé qu'en recouvrant ce fil avec un nombre progressivement croissant de feuilles minces d'aluminium, on obtenait, sur des plaques photographiques parallèles à la fente, des traces parallèles qui, pour un même champ magnétique, étaient de plus en plus écartées. On devait en conclure que les rayons étudiés devenaient de plus en plus déviables par leur passage au travers d'épaisseurs croissantes d'aluminium, et que cette augmentation de déviabilité était l'effet d'une diminution de vitesse. Adoptant les idées de MM. Bragg et Kleeman, M. Rutherford ajoute que l'augmentation observée par M. Becquerel pour le rayon de courbure le long de la trajectoire des rayons α, s'explique par la présence de rayons animés d'inégales vitesses. Cette coexistence de rayons d'inégales vitesses impliquerait l'existence d'une dispersion magnétique qui n'existe pas dans les épreuves obtenues par M. Becquerel. Ce dernier, dans une expérience permettait de recevoir, sur une même plaque photographique parallèle à la fente, un faisceau de rayons α du radium dévié par un champ magnétique, dont une moitié ne traversait aucun écran, et dont l'autre pouvait traverser divers écrans d'aluminium. Un écran vertical formé de lames de mica empêchait les deux moitiés du faisceau d'empiéter l'une sur l'autre. Les écrans d'aluminium, ayant une épaisseur comparable à celle des écrans employés par M. Rutherford, étaient placés soit sur la fente, soit sur la source, soit à quelques millimètres de la plaque photographique. Dans tous les cas, les deux traces parallèles des deux moitiés du faisceau dévié furent exactement dans le prolongement l'une de l'autre et ne présentèrent pas le décalage auquel on aurait dû s'attendre d'après la publication de M. Rutherford.

Il faut en conclure que la propriété observée par ce savant est relative à des rayons particuliers émis par le fil activé qui lui servait, mais qu'avec le radium employé dans les expériences de M. Becquerel, le ralentissement indiqué par M. Rutherford ne se produit pas. Cette expérience conduit donc à rejeter les interprétations de MM. Bragg, Kleeman et Rutherford.

Enfin, tout récemment, MM. Bragg et Kleeman ont observé, entre autres faits intéressants, qu'en étudiant l'ionisation de l'air par les rayons α qui ont préalablement traversé des écrans métalliques minces, les courbes obtenues, en prenant pour abscisses l'ionisation et pour ordonnées les distances à la source, peuvent se déduire de la courbe obtenue sans écran, en réduisant toutes les ordonnées d'une même quantité variable avec la nature de l'écran et, d'autant plus grande que son épaisseur et sa densité sont elles-mêmes plus grandes. Les auteurs expliquent ce fait en admettant que les particules qui constituent les rayons α subissent dans l'écran une réduction de vitesse. L'expérience, ainsi qu'on vient de le voir, ne justifie pas cette interprétation. On rencontre encore dans la note de M. Rutherford d'autres conclusions. Observant que, pour les rayons α, dans l'air, l'action ionisante, l'action sur une plaque photographique et l'excitation de la phosphorescence cessent à la même distance de la source, ce savant en conclut qu'à cette distance la vitesse des rayons est réduite à une valeur critique au-dessous de laquelle ils ne produisent plus ces divers effets.

Or, le même phénomène de cessation brusque des diverses manifestations du rayonnement à une certaine distance de la source se produit avec les rayons α du radium et l'on vient de voir que ceux-ci ne présentent pas de diminution appréciable de vitesse : si donc les diverses manifestations cessent en même temps, c'est que la totalité du rayonnement est alors absorbée et l'ingénieuse hypothèse d'une vitesse critique ne paraît pas nécessaire. Généralisant encore la même idée, le même auteur conclut

que le phénomène de la phosphorescence est le résultat d'une ionisation et, en particulier, que la phosphorescence scintillante est l'effet de la recombinaison des ions libérés par les rayons α.

Si, comme cela est vraisemblable, la phosphorence des minéraux est, en général, le fait d'une action chimique, on peut exprimer la même idée en admettant une ionisation sous l'influence de la cause excitatrice ; mais, par contre, la même interprétation ne peut s'appliquer à la scintillation, car celle-ci se rapproche des effets de luminosité obtenus par les actions mécaniques. Il a été démontré que l'on pouvait séparer, dans le champ d'un microscope, l'effet des rayons α et celui des rayons β, et les observer simultanément ; si le corps étudié est sensible aux deux espèces de rayons, comme l'est, par exemple, le platinocyanure de baryum, on reconnaît que les rayons α seuls donnent une phosphorescence scintillante, tandis que, sous l'influence des rayons β, la lueur phosphorescente de la même substance est continue. Avec la blende hexagonale elle-même, qui est surtout sensible aux rayons α, les gros cristaux donnent une lueur continue ; la scintillation n'apparaît que sur des masses de cristaux suffisamment petits, et elle devient alors d'autant plus vive que ceux-ci sont plus petits et plus nombreux. Ces faits, joints à ceux déjà décrits, peuvent l'expliquer en admettant que chacun des petits éclats dont l'ensemble produit la scintillation est l'effet d'un clivage moléculaire, se produisant sous l'action continue du rayonnement α. On peut, du reste, obtenir le spinthariscope sans radium, en écrasant des cristaux de blende hexagonale entre deux lames de verre En outre, la phosphorescence, non seulement de la blende hexagonale, mais de toutes les matières étudiées, lorsqu'elle est excitée soit par les rayons cathodiques, soit par la lumière, soit par la chaleur, est un phénomène continu dans lequel on ne distingue pas une série d'éclats successifs.

Toute phosphorescence n'est donc pas un phénomène intermittent du genre de la phosphorescence scintillante et, sur ce point, on doit rejeter l'hypothèse très générale que M. Rutherford a fondée sur l'existence d'un ralentissement qui ne paraît pas exister pour les rayons α du radium.

— L'éclipse totale du soleil le 30 août 1905. Note de M. C. Rayet.

— Sur les lancements de ballons-sondes et de ballons-pilotes au-dessus de l'Océan. Note de S. A. S. le prince de Monaco.

— Sur l'éclipse du 30 août 1905 et sur la polarisation de la couronne solaire. Note de M. G. Meslin.

— Sur deux systèmes cycliques particuliers. Note de M. A. Demoulin.

— Sur la généralisation des fractions continues algébriques. Note de M. Auric.

— Sur le problème de Monge. Note de M. Zervos.

— Sur les unités physiques de la matière albuminoïde et sur le rôle de la chaux dans leur coagulation. Note de M. Malfitano.

D'après l'auteur, les unités physiques des albuminoïdes ont une composition et des propriétés qui varient d'une façon continue. Elles ne peuvent donc être considérées ni comme des molécules non dissociables, ni comme des sels organiques ; l'on a affaire à des micelles, c'est-à-dire à des agrégats de molécules peu ou pas du tout solubles, associées avec des électrolytes. Il est probable que le mécanisme de la peptonisation par les acides (gastriques) ou par les alcalis (pancréatiques) consiste essentiellement dans un changement de la nature des sels qui font partie des micelles des albuminoïdes.

Dans celles-ci, à des phosphates peu solubles et facilement précipitables où prédomine la chaux, se substituent des phosphates acides ou des phosphates alcalins.

Dans la plupart des cas, dans les milieux albuminoïdes en digestion, on observe la formation d'un dépôt constitué de matières organiques de nature albuminoïde, riches en phosphates insolubles. Ce phénomène dépend de la quantité de sels de chaux contenus dans l'albuminoïde ou apportés par la diastase.

Les phénomènes de régression attribués au plasteïn-ferment et la formation de la dispeptone paraissent dus à la précipitation par des sels de chaux.

Des phénomènes analogues doivent avoir lieu dans l'amylolyse.

— Influence de l'éclipse du 30 août 1905 sur quelques végétaux. Note de M. Ed. Bureau.

— Sur l'évolution du foie. Note de M. Camille Spiess.

— Le clignement vibratoire des paupières et les affections rénales. Note de M. G. Ullmann.

— La dissolution directe des silicates de la terre arable et les expériences de Daubrée. Note de M. L. Cayeux.

— Trombe du 28 août 1905 à Saint-Maur et à Champigny (Seine). Note de M. Th. Moureaux.

— Sur des observations météorologiques faites à Constantine pendant l'éclipse du 30 août 1905. Note de MM. Henry de la Vaulx et Joseph Jaubert.

— Sur le phénomène des ombres volantes. Note de M. Lucien Libert.

— MM. Kilian et Paulin signalent qu'une secousse sismique s'est produite à Grenoble le 8 septembre à 1 h. 57′ 35″.

Séance du 18 septembre. — Note préliminaire sur l'observation de l'éclipse totale du soleil du 30 août 1905, à Burgos. Note de M. Deslandres.

— Observation de l'éclipse du 30 août 1905. Note de M. H. Andoyer.

— Observation de l'éclipse solaire du 30 août 1905, à Athènes. Note de M. D. Eginitis.

— Sur l'isolement du Terbium. Note de M. G. Urbain.

Dans une note précédente, l'auteur a annoncé qu'il était parvenu à obtenir une terre qui ne présentait en solution qu'une seule bande d'absorption $\lambda = 488$, caractéristique d'un élément que M. Lecoq de Boisbaudran désigna par la notation $Z\delta$. Cette terre, qui suit immédiatement le gadolininm dans la série des terres rares, avait pu être obtenue par trois méthodes distinctes : cristallisation des nitrates doubles de terre et de nickel, des nitrates simples en présence de nitrate de bismuth, des éthylsulfates.

Cette terre présentait, outre le caractère $Z\delta$, le spectre de fluorescence (spectre de renversement) que M. Lecoq a attribué à un élément $Z\beta$, le spectre d'étincelle que M. Demarçay a attribué à un élément T

et le spectre de phosphorescence que Sir W. Crookes a attribué tantôt à un métal élément de l'yttrium, tantôt à un élément Gβ. Elle contenait également du gadolinium.

Pour débarrasser cette terre de la gadoline, on a poursuivi les fractionnéments à l'état de nitrates doubles de nickel ; puis, pour éliminer les dernières traces, on a effectué, sur les conseils de M. Lecoq de Boisbaudran, des fractionnements par l'ammoniaque qui concentre le gadolinium, plus basique dans les queues du fractionnement. Ainsi ont été obtenus 7 grammes d'une terre qui, par fractionnements incessants poursuivis pendant près d'une année, est demeurée identique à elle-même et répond, par conséquent, à la définition expérimentale de l'élément.

Les principaux caractères de cette terre à laquelle il convient de réserver exclusivement ce nom de *Terbium* sont les suivants.

Le spectre d'absorption (solution neutre des chlorures) est d'une intensité générale faible, comparée à celle du spectre du dysprosium.

La solution des chlorures donne à l'étincelle renversée, avec un vif éclat, une belle fluorescence verte (Zβ de M. Lecoq de Boisbaudran).

Les oxydes purs ne donnent pas de phosphorescence visible L'oxyde de gadolinium terbifère donne une phosphorescence verte (Gβ de Sir W. Crookes). Une trace de terbine diluée dans une masse considérable d'alumine, donne une magnifique phosphorescence blanche à peu près identique à celle d'un échantillon (formé de $Z^2\beta O^3$ 0,5 Al^2O^3 199,5) que M. Lecoq de Boisbaudran a eu l'obligeance de confier à l'auteur. Cette réaction est d'une sensibilité inouïe.

Le spectre de raies renferme plus de mille raies dont la plupart sont faibles et le plus souvent diffuses. Les huit plus fortes ont été décrites par Demarçay sous la notation T. Tous ces caractères diminuent simultanément d'éclat du côté du gadolinium et du côté du dysprosium.

La couleur de l'oxyde est variable suivant les conditions de sa préparation. L'oxalate calciné en moufle donne un oxyde brun extrêmement sombre ; le sulfate calciné à environ 1600° donne un oxyde noir.

L'oxyde de terbium calciné à haute température est à peu près inattaquable par les acides chlorhydrique et nitrique froids. L'action des acides étendus à chaud est très lente ; il se forme comme produits intermédiaires des oxydes colloïdaux, analogues à ceux que M. Wyrouboff et Verneuil ont décrits pour le cérium sous le nom d'*oxydes condensés*.

Les solutions de terbium pur sont incolores, ainsi que les sels, qui sont analogues à ceux du gadolinium bien qu'un peu plus solubles en général.

Le sesquioxyde de terbium est blanc, et non pyrophorique.

La détermination du poids atomique a été effectuée par dosage d'eau dans le sulfate hydraté. M. Wyrouboff, qui a examiné un échantillon de ce sel, a reconnu que sa forme cristalline est bien celle des sulfates octohydratés de terres de cette série. En admettant $O = 16$, le poids atomique constant du terbium ne peut différer sensiblement de 159,2.

Les terbines dysprosifères ont des poids atomiques qui peuvent dépasser 160.

La proportion d'oxygène de peroxydation a été déterminée soit en réduisant l'oxyde au rouge par l'hydrogène, soit volumétriquement par iodométrie.

Les nombres obtenus ne sont pas très constants. Ila ont varié de 1,90 à 2,26 $^0/_0$.

La formule la moins mauvaise que l'on puisse attribuer au peroxyde de terbium est donc Tb^4O^7 qui exigerait 213 $^0/_0$ d'oxygène.

Le terbium isolé du xénotime est identique au terbium extrait des sables monazites. Une étude sommaire du spectre d'arc, par E. Eberhard, a confirmé ces résultats. Le travail complet de ce spectroscopiste permettra une description minutieuse du spectre encore inconnu du terbium qui, ainsi, prendra rang dans la liste des éléments définis, après 60 ans d'attente.

— M. E. Leclère adresse un mémoire : « Sur le mouvement dans les milieux homogènes. »

Séance du 25 septembre. — Sur les origines du principe des déplacements virtuels. Note de M. P. Duhem.

En présentant à l'Académie le premier volume de l'ouvrage qu'il consacre à étudier les origines de la statique, M. Duhem dit quelques mots sur l'origine du principe des déplacements virtuels : On sait que Descartes a proposé de fonder toute la statique sur ce postulat : *Il faut la même puissance pour élever un certain poids à une certaine hauteur que pour élever un poids* 12 *fois plus grand à une hauteur* 12 *fois moindre*. De ce postulat, Wallis et Jean de Bernouilli ont tiré le principe des déplacements virtuels sous la forme où nous l'employons aujourd'hui.

Il semble que ce postulat dont les mécaniciens de l'Antiquité ne paraissent pas avoir fait usage, a été employé pour la première fois par ce grand géomètre qui vivait probablement au début du xiiie siècle, peut-être plus tôt, et que l'on nomme habituellement *Jordanus Nemorarius*, quelquefois *Jordanus*, tout simplement, ou bien *Jordanus de Nemore*. Deux ouvrages ont été publiés au xvie siècle, l'un à Nuremberg, en 1533, l'autre à Venise, en 1565, comme représentant le *Tractatus de ponderibus* de Jordanus de Nemore ; mais ces deux ouvrages, absolument différents, ne sauraient être attribués au même auteur.

Le dépouillement des documents relatifs à la statique au Moyen Age existant à la Bibliothèque Nationale et à la Bibliothèque Mazarine, a fourni plusieurs textes intéressants qui paraissent de source antique, et a montré aussi que, dès le xiiie siècle, on confondait sous le nom de *Tractatus de ponderibus Jordani* trois Traités au moins, entièrement différents, bien qu'ils eussent entre eux une évidente parenté. Un quatrième Traité, que certains nomment *Liber Euclidis de ponderibus*, et qui paraît avoir été publié au xive siècle, s'adjoint souvent aux précédents. De ces Traités qui représentent les doctrines de l'Ecole de Jordanus, il en est un qui, visiblement, est la source des autres et que l'on doit considérer comme le *Tractatus de ponderibus* de Jordanus de Nemore. La bibliothèque Mazarine en possède un

texte du XIIIe siècle malheureusement incomplet ; la Bibliothèque Nationale en possède un texte excellent, datant du XVe siècle, et un autre texte légèrement paraphrasé. Or, dans ce Traité primitif de Jordanus, le postulat qui nous occupe se trouve implicitement admis pour établir la loi du levier droit.

Parmi les Traités de l'Ecole de Jordanus, il en est un qui offre un intérêt scientifique tout particulier ; la Bibliothèque Nationale en possède deux textes manuscrits, tous deux du XIIIe siècle ; c'est ce texte qui fut publié d'une manière très fautive d'ailleurs, par Curtius Trojanus, à Venise, en 1565. En ce traité, le postulat ne sert pas seulement à trouver la loi d'équilibre du levier droit : il sert encore, et par une démonstration des plus élégantes, à trouver la loi d'équilibre d'un levier quelconque et à justifier la notion de moment ; il sert également à traiter la pesanteur apparente d'un corps sur un plan incliné, par la méthode même que Descartes emploiera.

L'étude des manuscrits de Léonard de Vinci a permis de mettre en évidence certaines découvertes de ce grand génie, entre autres la loi de la composition des forces concourantes qu'il a exactement connue et tirée des lois d'équilibre du levier ; elle a montré aussi que Léonard de Vinci avait profondément médité les enseignements de l'Ecole de Jordanus. Du postulat en question il a fait un fréqnent usage ; il l'a appliqué à la mécanique industrielle, montrant comment on en pouvait déduire l'égalité, en toute machine, du travail moteur et du travail résistant et l'impossibilité du mouvement perpétuel.

En 1551, ces vues de Léonard furent publiées, par Cardan, dans son *De Subtilitate*, où Salomon de Caux les prit en 1615.

En 1634, Pierre Hérigone prend pour principe général de statique la proposition suivante : « Aux poids en équilibre, comme le plus pesant est au plus léger, ainsi est la perpendiculaire du mouvement du plus léger à la perpendiculaire du mouvement du plus pesant. » Il semble d'ailleurs qu'Hérigone ait tiré directement ce postulat de la lecture des Traités dus à l'Ecole de Jordanus. En 1636, le même postulat est invoqué par Roberval pour établir la loi de composition des forces concourantes.

Enfin, en 1637, Descartes propose de le prendre comme un axiome duquel on peut tirer la statique tout entière.

L'histoire du développement graduel de cet axiome peut donc être suivie sans interruption depuis Jordanus de Nemore jusqu'à Descartes ; il est bien aisé de la prolonger ensuite par Wallis et Jean Bernouilli, jusqu'à Lagrange et plus tard jusqu'à J. Willard Gibbs. L'histoire du principe des déplacements virtuels nous offre ainsi un remarquable exemple de la lenteur et de la continuité avec lesquelles se sont développés la plupart des grands principes de la mécanique

— M. H. Moissan fait hommage à l'Académie du fascicule II (tome II) et du fascicule II (t. IV) du *Traité de chimie minérale*, publié sous sa direction.

— M. P. Duhem fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : *Les sources des théories physiques, les origines de la statique*, t. I.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° *Bulletin de la société normande d'études préhistoriques* (t. XII, 1904) (Présenté par M. Albert Gaudry).

2° *Festschrift zür Feier des Fünfzigjährigen Bestehens des eidg. Polytechnikums* ; Erster Teil : *Geschichte des Gründung des eidgenössichen Polytechnikums mit einer Uebersicht seiner Entwicklung* (1855-1905). Von Wilhelm Œchsli, Zweiter Teil : *Die bautliche Entwicklung Zurich in Einzeldarstellung von Mitgliedern Zürcher Ingénieur und Architektenvereins.*

— Observation de l'Eclipse totale du 30 août 1905, faite à Robertville (Algérie). Note de M. Salet.

— Sur les observations de l'éclipse totale de soleil de 30 août 1905 faites à Guelma par la mission de l'observatoire d'Alger. Note de M. Trépied.

— Nouvelles recherches sur l'appareil reproducteur des mucorinées. Note de M. J. Dauphin.

— Sur la sensibilité de l'appareil chlorophyllien des plantes ombrophobes et ombrophobiles. Note de M. Lubimenko.

— La végétation spontanée et la salubrité des eaux. Note de M. L. A. Fabre.

L'auteur rappelle que la concurrence vitale intermicrobienne est une cause importante d'épuration spontanée des eaux sauvages.

— M. Malécot adresse des « Notes complémentaires sur la navigation aérienne ».

— M. G. D. Hinrichs adresse une note « sur le nouveau poids atomique probable de l'azote ». Pourquoi n'avoir pas publié cette note, les comptes rendus ne sont pas si chargés pour n'avoir pas de place pour une communication toute d'actualité et qui présente un certain intérêt. Nous espérons que cette abstention n'est attribuable qu'à la longueur du mémoire.

Séance du 2 octobre. — Résumé des observations de l'éclipse totale de soleil des 29-30 août 1905, faites à Sfax (Tunisie). Note de M. G. Bigourdan.

— Sur les lois du frottement de glissement. Note de M. Paul Painlevé.

— Observation de l'éclipse de soleil du 30 août 1905, à l'observatoire de Marseille. Note de M. Stéphan.

Signalons que le baromètre n'a éprouvé aucune oscillation, et que la température ne s'est abaissée que de deux degrés, et que le minimum de température s'est produit 19 minutes après la plus grande phase.

— M. le Ministre de l'Instruction Publique des Beaux-Arts et des Cultes, communique à l'Académie deux rapports transmis par le Vice-Consulat de France à Messine, à M. le Ministre des Affaires étrangères, relativement aux récents tremblements de terre ressentis en Sicile et en Calabre.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : *L'évolution de la matière*, par M. le Dr Gustave Lebon (Présenté par M. Poincaré).

Comment parler de l'évolution de la matière que l'on ne connaît pas. Nous ne savons rien de son

essence même, nous ne pouvons discuter que sur ses propriétés et de ses attributs, qui varient suivant les conditions, mais sa nature nous échappe et en conséquence nous ne pouvons parler de son évolution. La matière ne change pas, ce sont ses propriétés qui se modifient, qui subissent des transformations. Qui dit évolution dit tendance sur une forme déterminée finie et immuable. Or, pour définir l'évolution de la matière il faudrait connaître sa forme primitive à l'état naissant et pouvoir la suivre dans ses modifications, les changements, les transformations qu'elle subit dans son essence même, pour arriver à un terme final prévu. Si la matière est une, elle n'a pas changé dans son essence même, soit qu'elle se présente à nous sous l'aspect du fer, ou sous l'aspect du charbon. S'il en était autrement, il y aurait plusieurs matières. Ces deux corps diffèrent l'un de l'autre par leurs propriétés physiques et chimiques. et c'est parce que la quantité d'énergie qu'ils possèdent n'est pas la même dans les deux, qu'ils présentent des réactions chimiques et des phénomènes physiques différents. Le carbone donne des oxydes et des acides, il en est de même du fer, dans de certaines conditions de température ; le carbone devient comme le fer bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, il faut donc, pour qu'il en soit ainsi, que le substractum matériel soit le même dans ces deux éléments. Nous connaissons en somme les propriétés de la matière que dans les limites ne nous pouvons les observer ; ce sont ces propriétés qui se modifient suivant les milieux, comme l'eau devient gazeuse, liquide ou solide, suivant les conditions où elle se trouve. Ce sont donc ces propriétés que nous étudions mais nous ne savons rien de la nature même de la matière et ses propriétés dépendent de la somme d'énergie qu'elle a emmagasinée en raison des actions qu'elle a subies. La matière est une et immuable dans son essence même, seules ses propriétés changent.

— Sur quelques équations différentielles linéaires du second ordre. Note de M. Richard Fuchs.

— Sur les surfaces minima. Note de M S Bernstein

— Vérifications de la forme ondulatoire de la fonction photographique. Note de M. Adrien Guébard.

— Sur l'isostrychnine. Note de MM. A. Bacovesco et Amé Pictet.

Lorsqu'on chauffe de la strychnine avec de l'eau en tubes scellés à la température de 160 à 180° C., elle se dissout lentement et la solution abandonne par refroidissement de longues aiguilles prismatiques fusibles à 214° 5. L'analyse de ce corps a conduit à la formule $C^{21}H^{22}Az^2O^2 + 3H^2O$. L'isostrychnine se dissout dans environ, 65 parties d'eau bouillante ; elle est peu soluble dans l'eau froide ainsi que dans le benzène, le chloroforme et l'éther. L'alcool et les acides dilués la dissolvent facilement.

Les solutions aqueuses et alcooliques possèdent une réaction alcaline prononcée et une amertume des plus intenses.

Les réactions colorées de la strychnine sont assez semblables à celles de son isomère. Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique donnent une coloration violette qui passe rapidement au jaune, puis au vert bleuâtre (avec la strychnine, la solution reste jaune). Le réactif de Mandelin colore l'isostrychnine comme la strychnine en bleu violacé ; mais dans le premier cas, la couleur passe au rouge abricot, dans le second, au brun pâle. La solution aqueuse d'isostrychnine réduit à chaud les sels d'or, d'argent et de platine ; elle ne donne pas de coloration avec l'eau de brome ou le chlorure ferrique.

L'isostrychnine est une base monoacide. Les sels se distinguent de ceux de strychnine par une grande solubilité dans l'eau et une moins grande tendance à la cristallisation. Ainsi qu'il résulte d'expériences faites par M. B. Wiki, sur la grenouille, le cobaye et le lapin, la toxicité de l'isostrychnine est environ trente fois plus faible que celle de la strychnine. La mort survient par arrêt de la respiration dû à la paralysie des nerfs moteurs. Les nerfs sensitifs ne semblent pas affectés : les réflexes ne sont que faiblement exagérés. L'isotrychnine se rapproche ainsi au point de vue pharmacodynamique, beaucoup plus du curare que de la strychnine.

En solution alcoolique (0,1324 gr. dans 10 centimètres cubes), l'isostrychnine est inactive à la lumière polarisée. Il était à supposer que l'action de l'eau, à haute température, sur la strychnine consistait en une simple racémisation. Les faits suivants prouvent que tel n'est pas le cas et qu'il existe bien entre les deux bases une isomérie de structure. D'après M. Tafel, lorsqu'on chauffe de la strychnine avec une solution d'éthylate de sodium, elle se convertit, en majeure partie, en un acide de la formule

$$(C^{20}H^{22}AzO)\Big\langle\begin{matrix}COOH\\ AzH\end{matrix}$$

qu'il désigne sous le nom d'acide strychnique. Il se forme en même temps, par suite d'une réaction secondaire, une petite quantité d'un acide isomérique, l'acide isostrychnique. Celui-ci renferme aussi les groupes AzHCl COOH ; le groupe de l'isomérie réside donc dans le groupement $C^{10}H^{22}AzO$. Les deux acides se distinguent, entre autres, par la manière dont ils se comportent vis-à-vis des acides minéraux. Chauffé avec l'acide chlorhydrique dilué, l'acide strychnique perd les éléments d'une molécule d'eau et régénère la strychnine

$$(C^{20}H^{22}AzO)\Big\langle\begin{matrix}COOH\\ AzH\end{matrix} = (C^{20}H^{22}AzO)\Big\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ Az\end{matrix} + H^2O$$

L'acide isostrychnique, au contraire, n'est pas attaqué.

Or, l'isostrychnine, soumise à l'action de l'éthylate de sodium, se transforme intégralement en acide isostrychnique. On doit donc la considérer, comme l'anhydride interne de cet acide, au même titre que la strychnine est celui de l'acide strychnique. L'isomérie des deux bases est, par conséquent, de même nature que celle des deux acides. En 1878, MM. Gal et Etard ont obtenu, par l'action de l'eau de baryte sur la strychnine, deux produits d'hydratation :

$$C^{21}H^{26}Az^2O^4 \quad \text{et} \quad C^{21}H^{28}Az^2O^5$$

qu'ils ont nommés dihydro et hydrostrychnine. Les travaux de M. Tafel ont rendu très probable l'identité de l'acide isostrychnique

$$C^{21}H^{24}Az^2O^3 + H^2O$$

Avec la dihydrostrychnine, les propriétés de l'isostrychnine

$$C^{21}H^{22}Az^2O^2 + 3\,H^2O$$

se rapprochent à leur tour beaucoup de celles de la trihydrostrychnine, et il se pourrait que les deux substances fussent également identiques.

— Sur le mode de propagation de quelques plantes aquatiques. Note de M. Louis François.

— Sur la géologie du Sahara. Note de M. R. Chudeau.

D'après les renseignements et les recherches géologiques, faites dans le Sahara, il y aurait dans cette région, à la limite du bassin du Niger, des traces d'un continent Huronien ; partout où on a pu le voir, le contact de l'Archéen et du Silurien est anormal, mais l'abondance du cipolin dans le Silurien voisin de Timiaouin, la présence de *ripple-marks* en quelques autres points paraissent indiquer une formation littérale. La chaîne calédonienne est extrêmement nette puisque le Silurien plissé supporte le Dévonien horizontal. On a pu suivre cette chaîne vers le nord jusqu'à la Gana Tamamat, à 30 kilomètres sud-est de Taourint.

Du Tidilket au Maroc, le Dévonien et le Carbonifère sont plissés et recouverts par l'Infra-crétacé horizontal. Bien que l'âge en soit mal fixé, on peut rattacher ces plissements au septième hercynien.

On retrouve ainsi au sud de la Méditerranée et avec une certaine symétrie, les principales zones de plissement de l'Europe, l'Atlas appartenant au système Alpin. Les mouvements Alpins se sont fait, du reste, sentir jusqu'à l'Adrar où de nombreuses failles ont permis à divers compartiments de l'écorce terrestre de jouer isolément. Les parties surélevées ont une grande fraîcheur de relief, mais il n'y a pas de moyen permettant de fixer l'âge de ce rajeunissement avec précision. Un peu plus au nord cependant la répartition des silex néolithiques et l'état du réseau hydrographique permettent d'affirmer que la ligne de fracture qui a donné naissance au Touat a rejoué pendant ou après le Néolithique africain.

— Sur la direction de l'aimantation permanente dans une argile métamorphique de Pontfarein (Cantal). Note de M. Bernard Brunhes.

Dans la commune de Cezens, arrondissement de Saint-Flour, près du hameau de Pontfarein, à 1 020 mètres d'altitude, se trouve une carrière de briques naturelles. L'argile a été cuite par une coulée de basalte des plateaux qui remonte à l'époque miocène. Des échantillons nombreux, prélevés tant sur la brique que sur la basalte qui la surmonte, à des distances atteignant 100 mètres l'un de l'autre, ont présenté une direction d'aimantation uniforme, avec le pôle nord actuel du côté sud et en haut. L'inclinaison, définie par l'angle que fait, avec la verticale dirigée vers le bas, la moitié nord de l'aiguille est donc négative dans la brique et la basalte de Pontfarein. Elle est égale à 75°. L'interprétation la plus naturelle est que l'inclinaison était négative dans la région à l'époque de la coulée.

Au cours de ses beaux travaux sur l'aimantation des poteries étrusques et romaines, Folgheraiter avait conclu que l'inclinaison était négative en Italie cinq ou six siècles avant notre ère. Les résultats fournis par l'argile de Pontfarein semblent confirmer la manière de voir de Folgheraiter qui admettait que l'inclinaison magnétique de l'Europe a pu, dans le passé, être négative en Europe.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 4 octobre 1905.

Note sur les moyens employés dans la fabrique de tissus imprimés de MM. Bœringer, Guth et Cie, d'Epinal, pour la défense contre l'incendie. — Le secrétaire donne lecture d'un mémoire fort remarquable de M. Eug. Bœringer sur les moyens qu'il a appliqués, dans la fabrique d'Epinal, pour prévenir l'extension des incendies.

Cette organisation, qui est le fruit d'une conception nouvelle, a eu l'occasion de faire victorieusement ses preuves en permettant d'éteindre rapidement un commencement d'incendie qui s'était déclaré dans des conditions de gravité exceptionnelles et qui, réduit comme secours aux moyens ordinaires, eût amené un désastre, sans l'action immédiate et puissante dont on disposait.

La nature de ce travail le fait ressortir à la fois du comité de chimie et du comité de mécanique. Le comité de chimie, très désireux de le voir imprimé au Bulletin, prie la Société industrielle de prendre également sur ce point l'avis du comité de mécanique.

Enlevage blanc et de couleurs sur grenat d'α-naphtylamine au moyen d'hydrosulfite de soude-formaldéhyde + hydrate de fer alcalin. Pli cacheté Baumann et Thesmar, N° 1530, du 4 avril 1905. — Lecture est donnée du rapport de M. Cam. Favre sur ce pli cacheté.

Le comité en vote l'impression, ainsi que du rapport auquel il a donné lieu.

Noir diphényle sur tissu mordancé en β-naphtol. Pli cacheté N° 1539, du 29 mai 1905, par M. Marius Richard. — L'auteur imprime un noir composé d'huile ou de base diphényle additionné d'acides lactique, acétique, chlorhydrique, sulfure de cuivre, chlorure d'aluminium, chlorate de soude et eau d'amidon. On peut remplacer une partie de l'huile diphényle et de l'acide chlorhydrique par du chlorhydrate d'aniline.

Vaporisage 1 minute 1/2, passage en craie, ou émétique et craie, puis laver et savonner. Ce noir n'affaiblit pas.

Des échantillons accompagnent ce pli, dont l'examen est remis à M. Stricker.

Couleurs au soufre, application par M. Battegay et la maison J. Heilmann et Cie. Pli cacheté N° 1531, du 5 avril 1905. — Les couleurs sont dissoutes dans l'hydrosulfite de soude empâté avec de la glycérine et introduites dans un mélange d'épaississant de kaolin et d'eau salée.

Pour certains enlevages on ajoute de l'hydrosulfite-formaldéhyde, on vaporise 5 à 6 minutes au Mather-Platt, suivant les recettes des couleurs.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Cam. Favre.

Enlevages et demi-enlevages sur laine au moyen du sulfite de potasse, associé ou non à d'autres réducteurs. Pli cacheté N° 1538, du 27 mai 1905, déposé par M. Battegay et la maison J. Heilmann et Cie. — Demi-enlevage au sulfite de potassium sur bleu Domingo avec vaporisage dans l'appareil Mather-Platt. Enlevage complet par vaporisage prolongé d'une demi-heure à trois quarts d'heure.

Impression du même corps sur laine teinte en mélange de deux couleurs, dont l'une résiste au sulfite de potassium.

Impression simultanée de couleurs au sulfite de potassium, formant demi-enlevage, et d'un blanc à l'hydrosulfite-formaldéhyde ou au sel d'étain, ou surimpression avec l'un de ces deux réducteurs.

L'examen de ce pli est remis à M. Michel.

Note sur l'isohématéine. — M. L. d'Andiran, partant d'une combinaison sulfurique insoluble de l'hématéine et impropre pour cette raison à la teinture, est arrivé à la solubiliser en la faisant entrer en combinaison avec le bisulfite de soude, comme on le fait pour le céruléïne ou le bleu d'alizarine.

Ce composé, auquel on a reconnu certaines qualités intéressantes, fabriqué en grand par la maison Huillard, se prête à l'impression sur coton, la couleur ne salit pas les blancs. Sa résistance aux agents destructifs est plus grande que celle de l'hématéïne.

En traitant la brésiline de la même façon (après action de l'acide sulfurique), on obtient un colorant qui donne au chrome un beau grenat.

Le comité vote l'impression de cette note.

Amines primaires. Pli cacheté N° 1170, de M. Robert Lepetit, du 6 mars 1900. — M. Freyss, qui avait été chargé de l'examen de ce travail, présente son rapport sur cette question.

L'auteur qui, faute de temps, n'a pas complété son travail, s'est mis d'accord avec le rapporteur sur la suppression des parties incomplètes.

Le comité, conformément à la demande du rapporteur, vote l'impression du pli Lepetit, réduit à ses points essentiels, et suivi du rapport de M. Freyss.

Traité pratique de calorimétrie chimique, par M. Berthelot. — Le Comité demande l'acquisition de ce livre pour la bibliothèque de la Société. Une vraie acquisition ! ! Il faut évidemment que le Comité n'ait pas lu le dernier article du fondateur de la calorimétrie, Julius Thomsen (*Moniteur sc.*, août 1905, p. 569), disant à propos de M. Marcelin Berthelot et des méthodes qu'il donne dans les Traités qu'il a publiés.

« Les données de la « Thermochimie, II » *n'ont pour cette raison aucune valeur au point de vue des recherches sur les relations entre la chaleur de combustion et la constitution des corps organiques volatils examinés.* Elles ne peuvent conduire qu'à des conclusions erronées. »

NÉCROLOGIE

P.-T. Clève

Per Theodor Clève était né à Stockholm le 10 février 1840. De 1858 à 1863, il étudia les sciences naturelles et physiques à Upsala et la dernière année il fut nommé privat-docent à l'Université de cette ville pour y enseigner la chimie organique. Trois ans plus tard, il entreprit un voyage d'études et parcourut l'Angleterre, la France et l'Italie. En France, il suivit les cours de Würtz et apprécia, bien entendu, les conférences ad hominem de M. Marcelin Berthelot à leur juste valeur. En 1868 et 1869, il s'adonna à des études géologiques qu'il poursuivit dans le centre de la France, l'Amérique du Nord et les Indes orientales. Le Polytechnikum de Stockholm le choisit comme professeur, en 1870, et en 1874, il devenait professeur de chimie générale à l'Université d'Upsala. Il conserva cet enseignement jusqu'à sa retraite qu'il prit le 1[er] février de cette année.

Clève a fait preuve d'une grande activité pendant toute sa carrière de professeur et de savant. Parmi les mémoires nombreux qu'il publia, rappelons ses travaux sur les combinaisons du chrome, de l'ammoniaque et du platine, les terres rares, les combinaisons de la naphtaline, etc. Auteur de plusieurs ouvrages d'enseignement, il participa à la rédaction de l'*Encyclopédie chimique* de Frémy et écrivit les monographies du glucinium, du zirconium, du thorium, du cérium, du lanthane, du didyme, du samarium, du décipium, du terbium, de l'yttrium, de l'holmium, de l'erbium, du thulium, de l'ytterbium et du scandium.

La chimie n'a pas fait seule l'objet de ses travaux. On connaît de lui des études intéressantes concernant les sciences naturelles.

Clève avait su acquérir une réputation universelle. Membre d'honneur de plusieurs académies, il faisait partie de la Commission du prix Nobel. En 1904, la Société royale de Londres lui avait décerné la médaille Humphry Davy.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe — IIe PARTIE

Livraison 768 **DÉCEMBRE** **Année 1905**

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par M. **Frédéric Reverdin** (1).

Le « *Jaune au chrome DF* des *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co* » est un nouveau colorant pour mordant qui égalise très bien. On l'emploie sur laine chromée ou non chromée en la traitant, dans ce dernier cas, après teinture au bichromate.

On teint en bain additionné de 10 à 20 % de sel de Glauber et de 2 à 4 % d'acide acétique, on entre à 60° et on porte lentement à l'ébullition que l'on maintient une heure, en ajoutant au besoin de nouveau de l'acide acétique pour épuiser le bain. On traite ensuite pendant 30 à 40 minutes dans un bain bouillant renfermant du bichromate de potasse (la moitié en général de la quantité de colorant employé). On peut aussi teindre en deux bains en mordançant la laine au préalable par la méthode habituelle.

Le *Sulfone-Orange G* est aussi un colorant pour laine, qui est recommandé comme étant très solide et donnant directement en bain faiblement acide, sans traitement subséquent, des nuances très pures, d'une bonne solidité au foulon.

On teint la laine en bain additionné de 10 à 15 % de sel de Glauber cristallisé, et de 2 % d'acide acétique, on entre à 60°, on porte lentement à l'ébullition, on fait bouillir 1/2 heure et on ajoute éventuellement pour épuiser le bain de nouveau de l'acide acétique, ou 2 à 4 % de préparation au bitartrate, ou encore 0,75 à 1 % d'acide sulfurique.

Pour la teinture de la mi-laine (soie et laine) on teint à 90-95°, en bain additionné de 10 à 20 % de sel de Glauber cristallisé et 2 à 4 % d'acide acétique.

Le « *Jaune Thiazol GL* » de la même maison, est un nouveau colorant pour coton, que l'on emploie en bain additionné de soude et de sel de Glauber, et qui fournit des nuances plus solides à la lumière que l'ancienne marque G. Ce colorant est recommandé spécialement pour la production de nuances claires et de tons purs pour le fil et le tissu coton ; on peut aussi s'en servir pour nuancer, ainsi que pour la teinture de la mi-laine, car dans les conditions convenables de température, il teint d'une manière uniforme le coton et la laine ; enfin on peut aussi l'employer pour la teinture de la mi-soie, la soie reste un peu plus claire dans le bain de savon et de sel de Glauber.

Le « *Jaune chloramine C* » pour coton fournit des teintures très solides à la lumière et d'une bonne solidité au lavage. On teint le coton avec ce produit en bain additionné de 1 à 2 % de soude calcinée et 15 à 20 % de sel de Glauber (5 à 10 % de sel marin) ou seulement de ce dernier. La mi-laine se teint en bain additionné de 20 à 40 % de sel de Glauber et pour la teinture de la mi-soie on ajoute au bain 10 % de savon, 0,5 à 1 % de soude calcinée et 15 à 30 % de sel de Glauber, on travaille à 90° environ.

Le « *Rouge Benzo 12 B* » est aussi un colorant pour coton ; il s'emploie comme les autres couleurs de benzidine et donne un rouge très vif tirant sur le bleu. On l'emploie aussi en bain additionné de sel de Glauber et de soude calcinée. Les fabricants le recommandent, non seulement, pour la teinture du coton en bourre, filé ou en pièces, mais aussi pour celle de la mi-soie et de la mi-laine, car les différentes fibres se teignent également.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1905**, p. 570.

L'*Ecarlate brillant diazoïque 2 BL extra concentré* des *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°* est une nouvelle marque de ces écarlates destinés à la teinture du coton dont nous avons déjà parlé dans une de nos précédentes revues (1) ; elle a une concentration double des précédentes. Ce colorant est diazoté et développé sur la fibre même. On teint dans un bain bouillant additionné de

Sel de Glauber cristallisé	10 °/₀
Soude calcinée	1 à 2 »

on lave bien, puis on introduit le coton ainsi teint dans un bain froid renfermant 7,5 °/₀ d'acide chlorhydrique et 2,5 °/₀ de nitrite de soude pour le diazoter, on le manœuvre 1/2 heure dans le bain, on lave et on traite de nouveau dans un bain froid additionné de 1,5 °/₀ de développateur A.

Le *Brun Cachemire V* est un colorant que les mêmes fabricants recommandent comme couvrant et égalisant très bien et qui se prête particulièrement à la teinture des tissus pour dames, comme le cachemire, la mousseline, etc. ; il donne un brun violacé très solide au lavage.

On teint à l'ébullition en bain additionné de 5 °/₀ d'acide sulfurique et 10 °/₀ de sel de Glauber ou 10 à 15 °/₀ de préparation au bitartrate ; on peut nuancer à l'ébullition.

Les *Bruns anthracène acides V et VT* sont deux nouveaux colorants pour laine qui fournissent par teinture en un seul bain et chromatage, des nuances d'une bonne résistance au foulon et à la lumière. La marque V donne des nuances tirant sur le rouge, on doit l'employer principalement en mélange avec des colorants jaunes. La marque VI donne des bruns foncés.

Les *Bruns toluylène B et M* sont des colorants pour coton que l'on emploie en bain additionné de sel de Glauber et de soude et dont, au dire des fabricants, les teintures directes présentent une meilleure solidité au lavage que celle des autres bruns directs. En copulant avec la paranitraniline diazotée on obtient de très jolis bruns foncés d'une bonne solidité. On peut aussi employer ces deux colorants pour nuancer.

Le *Vert solide alcalin* 3 *G* est une nouvelle marque de colorant vert pour laine, que l'on emploie en bain acide et qui égalise très bien. Il fournit des nuances un peu plus vives et plus jaunâtres que l'ancienne marque G, et résiste très bien aux alcalis et au chrome.

Il convient pour la teinture directe et aussi pour le mélange avec le violet, par exemple, qui donne un bleu marine sur fil et sur étoffes pour confections de dames ; on peut aussi l'employer pour la teinture de la laine artificielle ainsi que pour la teinture des tissus soie et laine, car il tire aussi bien sur une fibre que sur l'autre.

On teint en bain bouillant additionné de 10 à 15 °/₀ de sel de Glauber, 3 et 5 °/₀ d'acide sulfurique ou 10 à 15 °/₀ de préparation à l'émétique.

On teint les tissus soie et laine en bain additionné de 5 à 10 °/₀ de préparation à l'émétique, pendant 1 heure à 90-95°.

Le *Vert solide alcalin* 3 *B* destiné à la teinture de la laine s'emploie en bain acide et égalise très bien. Il donne des nuances plus bleues que l'ancienne marque B et se distingue par une solidité excellente aux alcalis. Il résiste également bien au chrome, ce qui permet soit de l'employer sur laine mordancée au chrome, soit de faire subir à la teinture un chromatage, on peut donc s'en servir pour nuancer les colorants pour mordants.

Le *Bleu marine Victoria DK* est aussi un colorant pour laine ; il se distingue, d'après les fabricants, des autres marques de Bleu marine par une meilleure solidité au décatissage ; il égalise bien et permet d'obtenir des nuances bleu marine bon marché et fleuries. Il se prête spécialement à la teinture des étoffes de confection bon marché pour dames et enfants.

Le « *Violet Katigène B* » est un nouveau colorant au soufre que l'on emploie comme les autres couleurs de cette classe ; il fournit une nuance qui tire sur l'héliotrope et étend ainsi la série des nuances que l'on peut obtenir avec les colorants au soufre ; on peut l'employer avec avantage pour nuancer.

L' « *Indigo Katigène G extra* » donne des nuances bleues à reflet verdâtre, d'une bonne solidité. On peut l'employer pour nuancer les autres marques. Ce nouveau colorant est spécialement recommandé pour la teinture du coton, sans filé, du fil de coton, des articles de literie, des chemises, des blouses, etc.

Les *Noirs Katigènes TW et ST extra* appartiennent à la même série de colorants. La marque TW se distingue des autres noirs Katigènes et de la marque ST en ce qu'elle exige moins de sulfure de sodium pour la teinture. Le grand avantage de cette marque réside dans sa facile et prompte dissolution. La marque ST extra donne une nuance très pure, fleurie et tirant sur le vert ; elle est recommandée pour la teinture des fils et des pièces mercérisées. Les deux marques sont aussi solides que les anciennes marques de Noirs Katigènes.

Le « *Brun noir Katigène BW* » extra concentré, se rapproche beaucoup de la marque B extra

(1) *Moniteur Scientifique,* **1904**, p. 820.

concentré. On l'emploie comme celui-ci, en bain additionné de sulfure de sodium, de soude calcinée, de sel marin ou de sel de Glauber ; les quantités indiquées sont les suivantes :

Brun noir Katigène BW	9 %
Sulfure de sodium	9 »
Soude calcinée	5 »
Sel marin	30 »
Sel de Glauber	60 »

Le « *Noir Katigène BFC extra* » demande, comme la marque TW, quantité égale seulement de sulfure de sodium pour la dissolution ; on peut aussi l'ajouter tel quel au bain de teinture sans le dissoudre préalablement. Il fournit un noir bleu à reflet verdâtre, d'une bonne solidité comme les autres marques de noir katigène ; il est recommandé pour la teinture de toutes les marchandises en coton et particulièrement pour la teinture sur appareils.

Pour teindre, on dissout le colorant dans une quantité égale de sulfure de sodium, puis on introduit cette solution dans un bain additionné de carbonate de soude, on fait bouillir et on ajoute encore du sel marin ou du sel de Glauber. Un traitement aux sels métalliques est superflu, les teintures directes étant excellentes. Les fabricants indiquent dans leurs circulaires les quantités suivantes pour obtenir un beau noir.

Noir Katigène BFC extra	12 %
Sulfure de sodium cristallisé	12 »
Soude calcinée	8 »
Sel marin	30 »
Sel de Glauber	60 »

Les « *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* », dans un très joli carnet d'échantillons, montrent les *nuances* dites *modernes* que l'on peut obtenir *sur fils pour les étoffes de confection pour hommes* ; nous y trouvons des teintures sur laine cardée, sur cheviot, et sur laine peignée, accompagnées de l'indication de la proportion des colorants employés pour obtenir telle ou telle nuance et du procédé de teinture.

Dans d'autres carnets, nous trouvons les *nuances modernes* sur *tissus de confection pour hommes*, puis les *nuances obtenues sur fil de coton avec les couleurs de benzidine*, et enfin les jolies nuances que fournissent sur coton sans filé les diverses marques de *couleurs katigènes* renfermant, sauf le rouge, toute la gamme des couleurs.

Le *Jaune solide Diamine 3G* est une nouvelle marque des Jaunes solides Diamine *de la Manufacture Lyonnaise des matières colorantes* que les fabricants recommandent spécialement à cause de sa solidité à la lumière et de sa bonne résistance aux acides ; ce colorant convient non seulement pour la teinture du coton mais aussi pour celle de la mi-soie et de la mi-laine, soit seul, soit en mélange.

On teint le coton en bain additionné de 1 à 2 % de savon et 5 à 10 % de phosphate de soude ; en employant du carbonate et du sulfate de soude on obtient des tons un peu plus corsés et plus rougeâtres.

On teint la mi-soie avec 1 à 2 % de savon et 5 à 10 % de phosphate de soude et la mi-laine en bain additionné de 10 à 20 grammes de sulfate de soude et 1 à 2 grammes de borax par litre de bain.

Les *Cachous Immédiats BG et BGG* et le *Brun Immédiat BR* sont des nouvelles marques de colorants déjà introduits dans le commerce par la même maison ; les Cachous BG et BGG donnent des tons plus bruns jaunâtres et plus corsés que les marques O et G ; les nouvelles marques qui unissent aussi bien que les anciennes sont particulièrement précieuses, d'après les fabricants, comme substituts du cachou naturel.

Le *Brun Immédiat BR* se distingue de l'ancienne marque par une nuance plus brun rougeâtre ainsi que par sa solidité à la lumière particulièrement bonne.

Voici le mode d'emploi pour le coton en flottes indiqué par les fabricants :

On teint le coton en flottes dans 20 à 25 fois son poids d'eau, dans des barques en bois ordinaires, munies de rouleaux presseurs, avec les quantités suivantes :

POUR 50 KILOGRAMMES DE COTON

	Premier bain	Vieux bain
Cachou Immédiat BG, BGG	3 à 6 kilogrammes	2 à 4 kilogrammes
Brun Immédiat BR	» » »	» » »
Sulfure de sodium cristallisé	3 à 6 »	2 à 4 »
Carbonate de soude calciné	2,500 »	0,5 à 1 »
Sel marin	10 à 20 »	2 à 4 »

On teint au bouillon pendant environ 1 heure, sur des bâtons droits ou coudés, on exprime, on rince et on sèche.

On trouvera également dans la carte d'échantillons concernant ces produits le mode d'emploi pour le coton en bourre, le coton en pièces, la teinture dans des appareils mécaniques et le traitement aux sels métalliques.

Le « *Vert Immédiat GG extra* » de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* se distingue par une nuance très vive et bien nourrie et constitue un complément précieux du groupe des couleurs immédiates de cette maison. Ce produit est recommandé pour tous les genres de la teinture du coton, aussi bien pour les verts vifs, obtenus par teinture directe, que pour des tons olives et vert foncé obtenus par combinaison avec le Jaune Immédiat.

Le Vert Immédiat GG unit particulièrement bien, au dire des fabricants; il est très soluble et convient pour la teinture sur appareils.

On teint par la méthode employée d'une manière générale pour les colorants au soufre, c'est-à-dire en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel marin.

Le « *Vert Immédiat 2 B extra* » comme la marque GG extra, se distingue par sa nuance pure et vive, mais il a un ton plus bleuté.

Ce nouveau colorant est très solide et convient pour tous les genres de la teinture du coton ; il s'emploie seul ou en combinaison avec la marque GG extra pour la production de verts vifs, et combiné avec le Vert foncé Immédiat pour celle des Verts foncés. Il unit très bien. On l'emploie comme les autres colorants au soufre, en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel marin.

Le *Bleu nouveau Immédiat G concentré* est aussi un colorant au soufre ; les nuances obtenues avec ce produit peuvent être développées soit par vaporisage ou par un séjour prolongé dans un endroit chauffé, soit par le traitement habituel au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre. Les fabricants communiquent que le vaporisage ou le séjour dans un local chauffé donnent des teintures excessivement vives et pleines, très solides au lavage et aux acides ; le traitement au bichromate et au sel cuivre donne des tons foncés, anologues à l'indigo et supérieurs encore comme solidité aux nuances développées par vaporisage.

On peut, avec le Bleu nouveau immédiat G, nuancer les marques connues de Bleu immédiat dans le but d'obtenir des tons plus vifs.

Ce colorant est facilement et complètement soluble ; il convient très bien pour le coton en bourre, en flottes et en pièces, ainsi que pour la teinture dans des appareils mécaniques.

Les « *Bleus Azo au chrome T et TB* » sont destinés à la teinture de la laine en pièces ainsi qu'à celle de la laine en bourre, de la laine peignée et de la laine filée ; ils présentent une très bonne solidité à la lumière et à l'usage, ainsi qu'une bonne solidité aux alcalis, au fer chaud et à la transpiration.

On peut employer les Bleus Azo au chrome T et TB de deux façons différentes. La première est la méthode usuelle, la seconde est plus simple et s'applique surtout à la teinture du Bleu Azo au chrome T sur pièces. Voici les deux méthodes indiquées par les fabricants :

1re *Méthode*. — On teint en bain additionné de

Sulfate de soude cristallisé.	20 %
Acide sulfurique	4 »

On entre à 50° environ, on chauffe lentement au bouillon et on maintient cette température pendant environ une heure pour épuiser le bain. On ajoute alors du bichromate de potasse (à peu près les 2/3 de la quantité de Bleu Azo au chrome) et 1 % d'acide sulfurique et on développe le bleu en faisant bouillir pendant 1 heure.

2e *Méthode*. — On garnit le bain avec le colorant et 2 à 3 % de bichromate de potasse (les 2/3-3/4 de la quantité de Bleu Azo au chrome), puis on ajoute :

Sulfate de soude cristallisé.	20 %
Acide sulfurique	4 »

On entre, à 50°, on chauffe lentement à l'ébullition, puis on fait bouillir pendant 1 heure environ. Pour épuiser plus complètement le bain, on peut encore, s'il y a lieu, ajouter vers la fin 1 % d'acide sulfurique et continuer à faire bouillir pendant 15 minutes à 1/2 heure.

Le « *Noir mi-laine TD* » est un nouveau noir destiné à la teinture de la laine, du coton, de la mi-laine et des tissus laine et soie. Il teint uniformément le coton, la laine et la soie et, permet d'obtenir, d'une façon simple et économique, et d'après les fabricants, des noirs irréprochables sur tous les tissus. Les nuances sont solides au frottement et sont douées d'une excellente solidité à la lumière, elles ont un beau reflet bleuté en sorte qu'il est inutile de les nuancer avec d'autres colorants. Le *Noir mi-laine TD* unit facilement. On teint pendant une heure en bain bouillant additionné de 20 parties de sulfate de soude cristallisé par litre de bain ; on arrête ensuite le chauffage et on teint encore pendant une 1/2 heure en laissant refroidir.

On obtient un beau noir corsé avec 6 % de colorant du poids de la marchandise à teindre ; les bains ne s'épuisent pas entièrement et peuvent servir à nouveau. Dans ce cas, il suffit d'ajouter,

en outre du colorant, 20 parties de sulfate de soude par litre d'eau ajoutée pour ramener le bain à son niveau primitif. Un avivage à l'acide acétique fait bleuter le noir.

Les « *Noirs mi-laine BB et 3B* » sont deux colorants un peu plus verdâtres que les anciennes marques de Noirs mi-laine de la même maison. Ils conviennent, par conséquent, très bien pour la production des nuances noires verdâtres actuellement en faveur. Ils couvrent très uniformément la laine et le coton en bain faiblement bouillant et donnent des teintes aussi solides que celles du Noir mi-laine S.

On teint en bain neutre additionné de 20 parties de sulfate de soude cristallisé par litre de bain.

Le « *Noir anthracène au chrome PF extra* » se distingue comme la marque P extra, par sa solidité au foulon et au potting ; les fabricants le recommandent comme unissant bien et convenant très bien pour la teinture de la laine en bourre (laine renaissance), laine filée et laine en pièces, ainsi que pour celle des rubans de laine peignée et autres matières dans des appareils mécaniques.

Voici le mode de teinture indiqué : On garnit le bain avec 2 à 3 °/₀ d'acide acétique à 6°Bé et avec le colorant préalablement dissous dans l'eau de condensation. On entre à 70-80°, on chauffe à l'ébullition en 20 minutes et après avoir fait bouillir pendant une 1/2 heure, on épuise en ajoutant 2 à 3 °/₀ d'acide sulfurique, ou 5 à 8 °/₀ de bisulfate de soude, jusqu'à ce que le bain n'ait plus qu'une coloration légèrement rougeâtre. On traite ensuite au bouillon pendant une 1/2 heure avec 2 à 3 °/₀ de bichromate de potasse.

Au lieu d'acide acétique ou d'acide sulfurique on peut aussi employer l'acide formique ; dans ce cas, on commence par ajouter 0,5 °/₀ d'acide et on épuise le bain avec 2 à 3 °/₀ d'acide formique à 85 °/₀, en opérant comme il est indiqué ci-dessus.

La « *Manufacture Lyonnaise des matières colorantes*, attire l'attention de sa clientèle par une circulaire et l'envoi d'une carte d'échantillons renfermant les *teintes solides au foulon sur laine renaissance non carbonisée, traitées à la formaldéhyde*, sur un procédé qui donne de très bons résultats pour la production de Noirs solides au foulon.

On teint sur un seul bain, d'après le procédé habituel, pour la teinture de la mi-laine, pendant une heure à l'ébullition, en bain additionné de 20 à 30 °/₀ de sulfate de soude ; on lève la matière et on traite ensuite à froid pendant 20 à 30 minutes sur un nouveau bain, contenant 3 °/₀ de formaldéhyde à 35 °/₀ et 1 °/₀ d'acide acétique.

Les colorants recommandés pour le traitement sont les *Noirs Paradiamine* B, BB, OAKH brevetés, les *Noirs oxydiamine* US, SA breveté, le *Brun Diamine* S, la *Catéchine Diamine G* brevetés.

Le *Carminogène BB* est un nouveau colorant pour laques des *Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning* qui fournit des laques rouge cramoisi propres à la coloration des teintures et des papiers couchés ; la nuance est d'une grande pureté surtout dans les tons moyens ou pâles.

Les laques en question se préparent d'après les recettes suivantes :

Recette I

Sulfate de baryte empâté avec 100 litres d'eau	40 kilogrammes
Carminogène BB dissous dans 200 » »	4 »
Chlorure de baryum dissous dans 200 litres d'eau . . .	20 »
Sulfate de soude calciné dissous dans 100 litres d'eau .	10 »

Recette II

Sulfate de baryte empâté avec 100 litres d'eau	40 kilogrammes
Chlorure de baryum dissous dans 220 litres d'eau . . .	22 »
Carminogène BB dissous dans 400 litres d'eau	8 »
Sulfate de soude calciné dissous dans 100 litres d'eau .	10 »

On commence par empâter le sulfate de baryte avec de l'eau et on ajoute dans le cas de la recette I, d'abord le colorant et, dans le cas de la recette II, d'abord le chlorure de baryum, on ajoute ensuite seulement la dissolution du colorant et il est nécessaire pour obtenir un bon résultat de s'en tenir strictement à l'ordre indiqué.

La même maison a lancé dans le commerce toute une série de colorants au soufre dont nous allons dire quelques mots.

Le « *Cachou Thiogène R* » est destiné à compléter les marques rougeâtres des Bruns Thiogènes ; il donne une nuance beaucoup plus rouge que ces derniers et, en le combinant avec eux, on peut obtenir toutes les nuances cachou. Les nuances sont aussi solides que celles du cachou naturel. Le colorant en question est très soluble, il unit bien et les fabricants le recommandent pour la teinture des fibres végétales et spécialement pour la teinture sur appareils.

L' « *Héliotrope Thiogène O* » donne des nuances aussi claires, mais sensiblement plus rouges que les violets Thiogène V et B et très solides à la lumière. Il est très soluble et égalise bien. On peut l'employer seul ou en combinaison avec les autres colorants Thiogène, spécialement avec les différents Violets et Bleus Thiogène, ainsi qu'avec la Cyanine Thiogène G. Les fabricants pensent que leur colorant trouvera une grande application dans le tissage en couleurs, dans la teinture sur pièces et surtout pour les articles mercérisés.

Le *Violet Thiogène B* donne sur fibre végétale de très belles nuances violettes d'une grande pureté de ton et d'une excellente solidité. Ce violet se dissout très bien et unit parfaitement, selon l'avis des fabricants. On l'emploiera en bain de sulfure de sodium pour la production de nuances violettes sur coton en bourre, sur filés de coton et sur pièces ; il servira soit seul, soit combiné avec les autres couleurs Thiogène, spécialement avec les bleus et bruns Thiogène, pour la teinture de nuances mixtes.

Une série de colorants verts au soufre est représentée par les marques *B, GG, BL extra et GL extra* de *Vert Thiogène.*

Les Verts Thiogène fournissent en bain additionné de sulfure de sodium et de sel marin des *verts corsés*; les marques extra sont préférables pour tons clairs, les autres pour couleurs foncées. Les teintures aux Verts Thiogène sont très solides au foulon, au lavage, au bouillon alcalin et au frottement La solidité des marques extra à la lumière et au magasinage est excellente, tandis que les marques GG et B leur sont quelque peu inférieures sous ce rapport. La marque GG se ternit après quelques temps, la marque B devient sensiblement plus bleue. Ces changements de nuance peuvent être cependant évités en ajoutant de l'hyposulfite, soit à l'adoucissage du coton avant filature, soit au gommage, soit enfin à l'apprêt. Les marques B et GG sont plus solides aux acides que les marques extra. Les quatre marques sont très solubles et égalisent très bien.

Les « *Bleus Thiogène R et RR* » donnent une nuance aussi pure quoique plus rouge que la marque B. Le Bleu RR est la marque la plus rouge, ses teintures concentrées ont un ton cuivré qui s'approche de l'indigo ; la nuance de la marque R est intermédiaire entre celle du Bleu Thiogène B et du Bleu Thiogène RR.

Les deux marques possèdent la même bonne solubilité et solidité que le Bleu B ; elles présentent un très grand intérêt pour la teinture des pièces, car on peut les employer, comme la marque B et comme la Cyanine Thiogène G, d'une façon sûre à la continue et les développer simplement en les exposant à l'air. Les nuances claires peuvent être faites aussi au foulard.

La *Cyanine Thiogène G* teinte en bain de sulfure donne, sans aucun développement supplémentaire, un bleu vif et d'un ton verdâtre. Elle sera surtout employée pour les nuances claires et moyennes.

Ce nouveau produit est très solide ; sa solidité au chlore est relativement bonne et égale celle de l'indigo ; il est très facilement soluble et égalise bien.

Le *Noir Thiogène M liquide* est une solution à 50 % du leucodérivé du Noir Thiogène M. Les fabricants ont été conduits à préparer ce produit à la suite des bons résultats obtenus dans l'industrie par l'emploi des solutions d'indigo réduit. La solution qu'ils offrent contient, dans certains cas, au moins, disent-ils, le colorant dissous à l'état de leucodérivé ainsi que la solution d'indigo réduit. On peut donc l'ajouter directement aux bains de teinture et réduire par ce fait, très sensiblement la proportion de sulfure de sodium ajouté. Sous cette nouvelle forme, le mode d'emploi se trouve sensiblement simplifié, ajoute la circulaire, car on évite les pesées et la dissolution qui demandent toujours un certain temps. Il suffit d'ajouter au bain de teinture, monté avec les ingrédients nécessaires, le noir dissous, ce qui simplifie le travail aussi bien lors du montage du premier bain qu'en continuant à teindre sur vieux bain et cela sans qu'il y ait augmentation du prix de revient.

Un autre mode d'emploi du Noir Thiogène M liquide, qui est fort intéressant a trait à son application pour la teinture à froid du coton. Toutes les circulaires dont nous rendons compte au sujet de ces colorants au soufre renferment le procédé de teinture, pour chaque colorant avec tout le détail nécessaire.

Les *Noirs au chrome B et T* sont recommandés pour la teinture des déchets de laine, chiffons et laine régénérée. Ces colorants ont l'excellente propriété de ne pas subir l'influence des tanins et des sels métalliques contenus dans ces marchandises. Le noir en question fournit un noir bleuté tellement vif et pur, que même sur une marchandise de couleur brunâtre, on obtient encore un beau noir neutre.

La solidité au foulon des deux marques répond à des exigences très étendues, car même un foulonnage vigoureux ne fait pas changer la nuance ou dégorger le colorant sur de la laine ou du coton blanc ; la solidité au frottement et à la lumière surpasse celle du noir au campêche. On teint au bouillon pendant trois quarts d'heure à une heure, en bain modérément acide et on développe ensuite la nuance par addition de bichromate de potasse et de sulfate de cuivre. On continue toujours à se servir des mêmes bains ; l'acide qui peut être contenu dans la marchandise carbonisée par exemple n'est pas nuisible, il est inutile de le neutraliser.

Le *Noir pour mi-laine W breveté des Farbwerke Hœchst* destiné à la teinture de matières en bourre, de filés, de tissus composés de laine et de coton ou d'autres fibres végétales, donne un noir foncé en teignant directement en bain additionné de sulfate de soude. En traitant ultérieurement au bichromate on augmente la solidité au foulon, et on obtient des nuances qui résistent au foulon moyen. Ce colorant est recommandé par les fabricants pour la teinture de *laines renaissance non carbonisées* qui doivent servir à la confection de marchandises destinées à être foulées. Les Farbwerke Hœchst soumettent à leur clientèle dans des carnets d'échantillons les nuances obtenues avec ce noir sur différentes matières ainsi que sur la laine renaissance non carbonisée.

On teint le *noir pour mi-laine W* avec 30 à 50 % de sulfate de soude sur nouveau bain et avec 8 à 12 % sur vieux bain. Comme ce colorant se fixe d'autant plus sur la laine que la température du bain est plus élevée, il faut modifier le procédé de teinture selon la marchandise à teindre, et selon le degré d'absorption plus ou moins grand des fibres animales et végétales. Généralement, on monte le bain de teinture comme il est dit ci-dessus, puis on arrête la vapeur et on entre la marchandise.

On manœuvre environ une demi-heure sans faire entrer la vapeur, puis on porte au bouillon que l'on maintient une demi-heure environ et la vapeur étant arrêtée de nouveau on continue à manœuvrer encore une demi-heure. Si, le coton se teint facilement ou s'il est recouvert par la laine, on portera directement à l'ébullition et on maintiendra celle-ci une demi-heure à une heure.

Pour la teinture des filés mi-laine, de laine renaissance non carbonisée et autres matières analogues qui doivent être solides au foulon, on procédera de la même façon puis on traitera dans un second bain, avec 2 % de bichromate de potasse, 1 % d'acide acétique ou 1/2 % d'acide sulfurique.

On manœuvre dans ce bain une demi-heure au bouillon ou près de l'ébullition. Les bains de teinture et de chromatage peuvent servir de nouveau.

Sous le nom d'*hydrosulfite NF*, les *Farbwerke Hœchst* fournissent un produit pour démonter les couleurs ; dans un carnet d'échantillon on trouve les diverses nuances avant et après le démontage. Ce dernier s'obtient en portant la marchandise dans un bain tiède renfermant pour 100 kilogrammes, 5 kilogrammes d'hydrosulfite NF Hœchst et 3 kilogrammes d'acide acétique à 8° Bé ou 1,500 kil. d'acide formique à 85 % ou 3 kilogrammes de bisulfite à 38-40° Bé on porte lentement au bouillon, on fait bouillir une demi-heure à trois quarts d'heure, puis on rince à fond.

Les *colorants pour étoffes de laine et mi-laine* font l'objet d'un volumineux et très complet carnet d'échantillons sous le rapport de l'infinie variété des nuances présentées.

Nous signalerons encore aux spécialistes, quoique cela ressorte un peu de notre domaine, un carnet d'échantillons sur cire montrant les diverses nuances que l'on peut produire avec les *couleurs* spéciales *pour corps gras*. Dans un autre encore nous trouvons illustré l'emploi des *noirs dianile spéciaux* FFC concentré breveté et FF concentré breveté sur doublures coton.

Sous le nom d'*Eosamine C* l'*Actien Gesellschaft für Anilin-Fabrikation* livre un nouveau colorant acide rouge pour laine : il égalise bien et donne des nuances écarlate vif qui se distinguent des teintures de ponceaux par un beau reflet bleuté et une excellente solidité à la lumière.

Cette marque d'Eosamine est caractérisée par les mêmes propriétés générales que la marque ancienne B ; de même que cette dernière, elle convient aussi bien pour le nuançage que pour les nuances simples. D'après les fabricants, son emploi est particulièrement recommandé pour les articles laine qui exigent à la fois une bonne solidité à la lumière et au soufrage et une grande pureté de ton (laine à tapisserie, passementerie, peluche, fleurs artificielles etc.)

On teint en bain bouillant additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude ; le bain ne s'épuise pas.

Le *Jaune Thional G* et le *Jaune Thional* 3 *G* sont deux marques intéressantes de colorants au soufre qui viennent d'être introduites dans le commerce, par la *Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz* à Bâle.

Le procédé de teinture consiste à dissoudre le colorant avec quatre fois son poids de sulfure de sodium cristallisé en chauffant à l'ébullition pendant un quart d'heure, puis de teindre pendant une heure au bouillon en bain additionné de 10 à 20 % de sulfate de soude calciné ; les bains épuisent bien. On rince soigneusement pour éliminer tout le sulfure de sodium, puis on traite pendant une demi-heure à chaud dans un bain frais contenant 1 % de sulfate de cuivre. Les nuances ainsi obtenues se distinguent, d'après les fabricants, par une telle solidité au lavage, au foulon et au savonnage bouillant que même un traitement de plusieurs heures dans un fort bain de savon et de soude non seulement ne change pas la nuance, mais encore que la teinture ne tache absolument pas le coton blanc.

Une cuisson prolongée en soude caustique de 10° Bé n'est pas capable de changer la nuance d'une façon appréciable. La solidité à l'air, à la lessive et au repassage est excellente, celle au frottement est bonne ; en revanche la solidité à l'acide est moyenne et la couleur ne résiste pas au chlore.

Les teintures traitées au sulfate de cuivre possèdent seules les avantages que nous venons d'énumérer et sont bien supérieures à celles qui n'ont pas subi cette opération.

Les deux marques de Jaune égalisent très bien et se prêtent parfaitement à nuancer les Vert Thional et Brun Thional et les autres colorants au soufre de la même maison.

Les *Noirs Titan* qui sont livrés au commerce par la maison *Read Holliday et Sons Limited à Huddersfield* en deux qualités s'emploient pour teindre le coton sous toutes les formes ; ils s'appliquent également bien sur le coton mercérisé ou non, le lin, la mi-laine, le jute, les copeaux de bois.

Les teintures obtenues avec ces colorants sont solides au foulon léger en nuances claires, mais non pas en nuances foncées ; elles sont très solides aux alcalis, aux acides et au calandrage et sont recommandées pour la teinture sur appareils mécaniques.

Voici le procédé de teinture indiqué par les fabricants dans leur carnet d'échantillons, pour les diverses marchandises auxquelles sont destinés les *Noirs Titan*.

Coton. — On peut teindre le coton dans un bain garni de sel marin, de sel de Glauber ou de sel de Glauber et soude calcinée. La couleur égalise convenablement et le bain s'épuise bien. On recommande cependant de conserver les vieux bains et de les regarnir lorsqu'on teint en noir.

Pour teindre en nuances claires, on entre le coton à tiède puis on monte en une demi-heure à l'ébullition et on continue la teinture à cette température pendant encore une demi-heure. Pour teindre en nuances foncées, on peut entrer le coton au bouillon.

Lin. — On teint dans un bain garni de sel de Glauber et d'une huile ou d'un savon soluble.

Mi-Laine. — On teint la mi-laine dans un bain neutre garni de sel de Glauber (40 % pour des nuances foncées et fournies). On entre la marchandise à froid, on porte à l'ébullition une demi-heure et on maintient à une douce ébullition pendant le même temps ; il faut éviter une ébullition trop violente. Si le coton n'est pas assez chargé on arrête la vapeur. La nuance monte alors sur le coton dans le bain qui se refroidit.

On peut employer les *Noirs Titan* pour recouvrir à froid les effets de coton dans les mi-laines ; dans ce cas on effectuera la teinture dans une machine à laver, dans une solution rendue légèrement alcaline par l'addition de soude calcinée et de sel de Glauber. La température ne doit pas dépasser 40°.

Copeaux de bois. — On les teint à l'ébullition pendant 1 à 2 heures dans un bain garni de 25 à 40 % de sel de Glauber et 1/2 % de soude calcinée.

Jute. — Le Jute se teint à l'ébullition pendant uue demi-heure, dans un bain garni de 25 à 40 % de sel de Glauber et 1/2 % de soude calcinée. Les diverses marques de noir Titan sont la marque M puis les marques extra RB, RH, EF, DO, 2D et DJ.

Les *Bleus Chlorazols brillants* 10 *B et* 12 *B* de la même maison sont de nouvelles marques des « Bleus Chlorazols » que l'on emploie pour la teinture du coton en bain additionné de sel de Glauber, sulfate de soude et sel marin. Les fabricants ne recommandent l'addition ni de savon, ni de soude calcinée, mais ils recommandent lorsqu'on teint en canettes de filtrer la dissolution de la couleur sur de la toile avant de la faire circuler dans la machine. La nuance de ces marques de bleu est plus pure, plus vive et plus verte que celle des autres marques déjà introduites dans le commerce par la même maison.

Les *Como-Titan* T et TG sont aussi des colorants bleus pour coton, de nuance verdâtre. L'application de ces couleurs est la même que pour toutes les couleurs directes pour coton, sauf qu'il faut bien mélanger la matière colorante avec son propre poids d'acide acétique de manière à en faire une pâte avant de la dissoudre en y versant de l'eau bouillante.

Le « *Como-Titan* » s'emploie aussi sur soie, il fournit des nuances très brillantes qui sont solides à l'eau. On teint en bain additionné de sulfate de soude et d'acide acétique.

Les *Eosines XL* 3*B et* 5*B* possèdent un reflet bleuté, égalisent et pénétrent bien la marchandise. Cette dernière qualité les rendent très propres à la teinture du feutre.

Ces marques d'éosine sont solides à la lumière et au lavage, mais modérément au foulon ; elles s'adaptent à la teinture des tissus pour robes de dames, de la flanelle, des fils à tricotage, de la bonneterie etc.

On teint la soie en bain additionné de sulfate de soude cristallisé et d'acide sulfurique. On entre la marchandise à froid, on monte à l'ébullition en une demi-heure, puis on continue à faire bouillir encore une demi-heure.

Pour la teinture de la laine en tissu ou en fils, on entre la marchandise à chaud, on monte rapidement au bouillon, puis on maintient l'ébullition pendant le même temps.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Jaune solide diamine 3 G	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre jaune	Jaune	Précipité floconneux brun	Précipité floconneux jaune-brun	Précipité floconneux jaune	Orangé
Brun Immédiat BR	»	Poudre brune	Brune	Décolore légèrement, puis précipite	Décolore légèrement	Décolore légèrement	Brune
Cachou Immédiat BG et BGG	»	Poudre brun-noir	Jaune-brun peu soluble)	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Brune
Vert Immédiat BB extra	»	Poudre vert foncé	Verte	Bleuit et précipite	Vire au violet	Pas de changement	Violet gris
GG extra	»	Poudre verte	Vert jaune	Bleuit très légèrement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite en devenant violet	Pas de changement, pâlit, puis précipite à la longue	Bleu violet
Bleu azoïque au chrome TB	»	Poudre brun-noir	Violet-rouge	Décolore légèrement	Pas de changement	Pas de changement	Violet-bleu
T	»	Poudre brun-rouge	Rouge-brun	Jaunit et décolore	Jaunit légèrement	Brunit	Violet et jaune
Bleu nouveau Immédiat G concentré	»	Poudre noire	Bleue	Violet-rouge	Décolore, puis précipite	Décolore	Violet rougeâtre
Noir mi-laine TD	»	Poudre noir-bleu	Violet brunâtre	Précipite	Bleuit et précipite	Brunit légèrement et précipite	Violet-bleu
BB	»	Poudre noire	Violette	Bleuit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Bleuit	Bleu vert
3 B	»	Poudre noire	Bleue	Violette légèrement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Bleu-vert
Noir Anthracène au chrome PF	»	Poudre noir-brun	Rouge-brun	Devient plus claire	Violet rouge	Violet-rouge	Bleu, vert, violet
Jaune Thiazol GL	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cᵒ	Poudre brun-jaune	Brun jaune	Rougit, pnis précipite	Pas de changement	Se décolore	Brun-jaune
Jaune Rhoduline 6 G	»	Poudre jaune	Jaune	Verdit	Précipite	Pas de changement, puis précipite	Jaune très pâle
Orange sulfone G	»	Poudre orange	Jaune orangé	Rougit légèrement, puis précipite	Brunit légèrement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Rouge
Brun d'Anthracène à l'acide V	»	Poudre brun-noir	Rouge-brun	Jaunit, puis précipite	Jannit légèrement	Jaunit légèrement	Rouge
Ecarlate diazoïque brillant 2 BL extra	»	Poudre brunâtre	Rouge jaunâtre	Brunit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Rouge-violet

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Violet Katigène B	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cº	Poudre noire	Violet-rouge	Rougit et précipite	Violet-bleu	Pas de changement	Vert
Indigo Katigène G extra	»	Poudre noire	Bleue	Violet et précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu
Bleu Marine Victoria DK	»	Poudre noire	Violet-bleu	Rougit	Bleuit	Bleuit légèrement	Vert, bleu, jaune
Bleu solide pour laine BL	»	Poudre noir-violet	Violet-bleu	Bleuit légèrement	Rougit	Pas de changement	Vert-jaune
Eosamine G	Aktien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, Berlin	Poudre rouge-brun	Rouge-jaune	Pas de changement	Fonce	Pas de changement	Violet-rouge
Noir Titan 2D extra	Read Holliday et Sons	Poudre brun-noir	Violet-brun	Bleuit et précipite	Bleuit, puis précipite	Pas de changement	Vert et violet
JJ extra	»	Poudre brune	Violet-brun	Bleuit et précipite	Brunit	Pas de changement	Vert et violet
RH extra	»	Poudre brune	Violet-brun	Bleuit et précipite	Brunit	Pas de changement	Vert et violet
Bleu Chlorazol brillant 12B et 10B	»	Poudre bleu-violet	Bleue	Pas de changement	Vire légèrement au violet, puis précipite	Pas de changement	Brun et bleu
Como Titan T et TG	»	Poudre bleue	Bleu	Pas de changement	Vire légèrement au violet, puis précipite	Pas de changement	Brun
Eosine à l'acide XL 3B	»	Poudre rouge	Rouge jaunâtre	Précipite	Pas de changement	Jaunit, puis précipite	Rouge-violet
5B	»	Poudre rouge	Rouge légèrement violet	Vire légèrement au violet, puis précipite	Jaune	Jaunit	Rouge-violet

CORPS GRAS

Contribution à l'analyse de l'huile de pavot (huile d'œillettes).

Par **M. Utz**.

(*Chemiker Zeitung*, t. XXVII, p. 1176.)

Il y a peu de temps, l'attention des spécialistes était attirée par Soltsien (1), Schnell (2), Fendler (3) et moi-même (4) sur le fait que l'huile d'arachis renferme souvent de l'huile de sésame. Aujourd'hui, je suis à même de signaler la falsification d'une autre huile comestible par l'huile de sésame.

En examinant quelques huiles de pavots destinées à être employées comme huiles à salade, j'ai constaté que tous les échantillons sans exception contenaient de l'huile de sésame. J'ai obtenu aussi bien la réaction de Soltsien, que celle de Baudouin, ce qui a dû paraître d'autant plus surprenant que, d'après Benedikt-Ulzer, l'huile de pavot est rarement falsifiée. D'autres échantillons, au nombre de 15, fournis par des épiciers, droguistes, etc , ont tous donné les deux réactions de l'huile de sésame. Je me suis alors adressé à quelques fabriques d'huiles qui s'occupaient aussi de la fabrication de l'huile de pavot.

Ces fabriques m'ont envoyé différents échantillons d'huiles obtenues au moyen de pavots de provenance allemande, levantine, turque et indienne. J'ai de nouveau constaté la présence d'huile de sésame dans tous les échantillons. Après m'être informé auprès d'une fabrique, j'ai appris que dans toutes les huileries, l'huile de sésame et l'huile de pavot sont fabriquées l'une après l'autre sans que les presses soient nettoyées après chaque opération. Il en résulte que l'huile de pavot est toujours souillée d'huile de sésame, et inversement. Une autre fabrique m'a fait savoir que les échantillons envoyés représentaient de l'huile de pavot telle qu'elle était fournie par la graine, mais que celle-ci n'était pas tout à fait pure et pouvait contenir accidentellement d'autres graines.

Malgré toutes les recherches, je n'ai pu, en effet, découvrir jusqu'à présent, dans le commerce, une huile de pavot complètement pure. Il convient de faire remarquer qu'il ne s'agit pas ici d'une falsification intentionnelle, vu que l'huile de sésame est d'un prix plus élevé que l'huile de pavot. La graine de sésame est également plus chère que la graine de pavot. Cependant la teneur en huile de sésame de quelques échantillons d'huile de pavot s'est élevée à 40 % environ. On ne peut donc plus parler ici d'impuretés résultant de l'emploi d'appareils non nettoyés.

Dans ces conditions, je me suis tout d'abord proposé de préparer moi-même une huile de pavot pure. A cet effet, j'ai épuisé différentes sortes de graines de pavot du commerce par l'éther de pétrole. Un échantillon de pavot indien a fourni ainsi 53,93 %, un échantillon de pavot du Levant a donné 47,77 % d'huile. Suivant Benedikt-Ulzer, la recherche de l'huile de pavot est facilitée par l'indice d'iode élevé de celle-ci. Dans le traité de Benedikt-Ulzer, on trouve les indices d'iode suivants :

Hübl	136
Moore	134
Diebrich	137,6 à 143,3
Souchère	134 à 135
De Negri et Fabris	136,8 à 137,6
Ulzer	138,6
Thörner	134 à 135
Shukoff (huiles russes)	131
Crossley et Lesueur	137,7 à 137,1

Tous les échantillons d'huile de pavot du commerce que j'ai eus entre les mains, ont donné des indices d'iode qui variaient de 132,28 à 139,92. Un échantillon qui contenait 5 % environ d'huile de sésame a donné un indice d'iode de 151,56 ; un autre qui n'a donné qu'une faible réaction de l'huile de sésame, a accusé un indice d'iode de 150,63. Les huiles de pavot que j'ai préparées moi-même, possédaient les indices d'iode suivants :

Pavot indien	153,48
» levantin	157,52
» allemand	156,94

J'en tire la conclusion que les indices d'iode de l'huile de pavot absolument pure sont plus élevés que ne l'indiquent les traités.

Je ferai encore remarquer que les nombres ci-dessus représentent la moyenne de trois déterminations et que celles-ci ont été effectuées d'après la méthode Hübl-Waller.

L'huile de pavot pure n'agit pas, d'après Bishop, sur la lumière polarisée. Mes expériences ont confirmé cette observation. Par contre, Crossley et Le Sueur ont trouvé à la température ordinaire une rotation de 0 à + 4' dans un tube de 200 millimètres. D'après mes expériences antérieures, l'huile de sésame possède un pouvoir rotatoire de + 0,8 à + 1,6. Aussi, ai-je pu constater dans les huiles de pavot qui donnaient une forte réaction d'huile de sésame, une rotation droite incontestable (+ 0,25°). Il n'est pas impossible que Crossley et Le Sueur aient employé pour la polarisation une huile de pavot contenant une proportion notable d'huile de sésame.

J'ai encore cherché à déterminer s'il n'était pas possible de déceler, au moyen du réfractomètre, la

(1) *Chem. Rev. Fett. u. Harzindustr.*, **1901**, p. 202. — (2) *Ztschr. Unters, Nahr.*, **1902**, t. V, p. 961.
(3) *Zeitsch. Unters. Nahr.*, **1903**, p. 411. — (4) *Suddeut. Ap. Zeit.*, **1901**, t. XLI, p. 824.

présence d'huile de sésame dans l'huile de pavot. Le traité de Benedikt-Ulzer donne, comme indices de réfraction de l'huile de pavot, les nombres suivants (les indices ont été déterminés au moyen du butyroréfractomètre de Zeiss) :

A 25°	74,5 (Mansfeld)
»	72,0 (Beckurts et Seiler)
A 40°	63,4 (Crossley et Le Sueur)
Dans l'oléoréfractomètre	+ 23,5 à 35 (Jean)

Pour les huiles préparées par moi-même, j'ai trouvé les indices de réfraction suivants à la température de 15°.

Huile de pavot indien	n_D = 1,4772	Au butyroréfractomètre . . .	78,1
» lévantin	» = 1,4774	»	78,4
» allemand	» = 1,4774	» . . .	78,4
» sésame	» = 1,4742	» . . .	73,0
Huile de pavot du commerce	» = 1,4764	» . . .	76,7
» levant	» = 1,4764	» . . .	76,7

Ces nombres montrent que l'huile de sésame abaisse la réfraction de l'huile de pavot et que la détermination de l'indice de réfraction peut déceler la présence d'huile de sésame dans l'huile de pavot.

Suivant Behrens, l'huile de pavot se colorerait en rouge brique, l'huile de sésame en vert herbe par l'addition d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique (1 : 1). D'après mes expériences personnelles, cette assertion est erronée. Lorsqu'on traite différentes huiles par ce réactif, elles donnent lieu à une succession rapide de colorations, mais la plupart d'entre elles — l'huile de sésame est de ce nombre — finissent par prendre une coloration rouge brique. J'ai cru devoir mentionner ce fait, vu que le traité de Benedikt-Ulzer enregistre la réaction de Behrens sans commentaire, ce qui peut laisser supposer que cette réaction mérite confiance.

Les faits énoncés plus haut démontrent le peu de soin que l'on apporte d'ordinaire à la fabrication des huiles. De plus en plus, il devient difficile de se procurer, dans le commerce, des huiles pures. Tant que l'huile de pavot ne renferme que 1 à 2 °/₀ d'huile de sésame, on peut passer outre. Mais quand la teneur en huile de sésame est plus élevée, elle devrait être déclarée. Dans ce cas, il ne s'agit plus d'une impureté. Si les intéressés exerçaient une pression sur les fabricants d'huiles, ceux-ci finiraient bien par se décider à apporter les soins voulus à la fabrication des huiles comestibles.

Sur la composition de l'huile de lin et sur le dosage des acides gras saturés.

Par **M. W. Fahrion.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIV, p. 1193.)

Comme toutes les autres huiles grasses, l'huile de lin contient, sous forme de glycérides, des acides gras saturés (solides), et non-saturés (liquides). Que la proportion d'acides gras saturés contenue dans l'huile de lin soit peu considérable, on le voit par le fait que, refroidie à 0°, cette huile ne laisse pas déposer trace de cristaux. L'huile de lin baltique serait même liquide à — 18° [1].

Sacc [2] semble avoir été le premier à reconnaître que le mélange d'acide gras non-saturé contenu dans l'huile de lin n'est pas identique avec l'acide oléique ordinaire. Après avoir transformé en savon plombique une huile de lin préparée par lui-même, il a extrait celui-ci au moyen d'éther et décomposé l'extrait éthéré par l'hydrogène sulfuré. Il a obtenu ainsi un acide gras liquide renfermant 75,55 °/₀ de carbone et 10,6 °/₀ d'hydrogène. Il a donc assigné au mélange d'acides gras non saturés la formule $C^{45}H^{46}O^{6}$ (ancien style).

Schüler [3] s'est donné bien plus de peine pour préparer l'acide oléique. Il a saponifié de l'huile de lin par la soude caustique, séparé le savon au moyen de sel marin, précipité la solution aqueuse du savon par le chlorure de calcium et épuisé par l'éther le savon calcique exprimé. L'extrait éthéré a été décomposé par l'acide chlorhydrique et évaporé à basse température dans un courant d'hydrogène. Pour pousser plus loin la purification des acides non-saturés, Schüler les a transformés en sels barytiques, a recristallisé ceux-ci dans l'alcool, traité par l'éther, décomposé la solution éthérée par l'acide chlorhydrique et évaporé de nouveau dans un courant d'hydrogène. Les acides ainsi obtenus contenaient 76,1 °/₀ de carbone et 11,1 °/₀ d'hydrogène. En se basant sur ces nombres, Schüler leur a attribué la formule $C^{13}H^{28}O^{2}$.

Mulder [4], le seul qui ait étudié avec quelque soin la chimie de l'huile de lin, ne donne pas l'analyse des acides non saturés libres, ayant reconnu l'impossibilité d'empêcher leur oxydation spontanée à l'air. Il écrit : « Plus on cherche à purifier le mélange d'acides gras non-saturés, plus il est souillé de produits d'oxydation ». A une autre occasion, il dit : « Les acides non saturés et leurs sels s'oxydent très facilement et deviennent impropres à l'analyse ». En conséquence, il considérait l'acide de Sacc

---

(1) Benedikt-Ulzer. — *Analyse der Fette*, p. 591. — (2) *Ann. der Chem. Pharm.*, t. LI, p. 213.
(3) *Ann. Chem.*, CI, p. 252. — (4) *Die chemie der austrocknenden Oele.* Berlin, 1897.

comme très oxydé et n'était pas non plus satisfait de la méthode de Schüler, d'une part, à cause des manipulations multiples qu'elle impliquait, d'autre part parce qu'il a observé que les sels de baryte se séparaient de la solution alcoolique à l'état floconneux. Mulder s'est par contre donné une peine énorme pour préparer des sels neutres, mais sans succès.

Les sels renfermaient tantôt trop peu de métal, ce que Mulder attribuait à la décomposition hydrolytique, tantôt ils en contenaient trop ou encore n'étaient plus complètement solubles dans l'éther quand les proportions de métal et d'acides étaient à peu près justes. Résigné, il écrit : « Je crois que personne ne réussira à préparer, à l'état propre à l'analyse, les sels métalliques des acides non-saturés ! »

Dans ses expériences, Mulder a, en première ligne, commis l'erreur de précipiter les sels, non pas d'une solution acide, mais d'une solution fortement alcaline. J'ai neutralisé, par l'acide acétique, la solution aqueuse des savons sodiques, précipité la solution par le chlorure de baryum, épuisé par l'éther les savons barytiques exprimés et évaporé l'extrait éthéré sans autre précaution, dans une capsule de platine au bain-marie. Le résidu renfermait 20,2 % de baryte ; théorie : $(C^{18}H^{29}O^2)^2Ba$, 19,9 %.

Par différentes considérations, Mulder est arrivé à la conclusion que l'huile de lin devait renfermer, outre l'acide linolique liquide, 10 % environ d'acide oléique ordinaire. Bien que ces considérations ne soient plus valables en l'état actuel de nos connaissances, il se trouve que Mulder avait raison. Il avait aussi vu juste quand il avait supposé que les huiles non-siccatives contenaient également de petites quantités d'acide linolique.

Les acides gras solides de l'huile de lin étaient formés par l'acide margarique d'après Sacc, par l'acide palmitique d'après Schüler. Mulder a réussi à les décomposer par cristallisation fractionnée dans l'alcool, en acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$ (point en fusion, 62°) et acide myristique $C^{14}H^{28}O^2$ (point de fusion, 52°). Les deux acides existaient en proportions à peu près égales. La purification de ces acides présentait de grandes difficultés parce que les produits d'oxydation résineux de l'acide linolique y adhéraient obstinément ou, comme disait Mulder, « les suivaient comme une véritable ombre ». L'acide stéarique qui, suivant Unverdorben, existait dans l'huile de lin, n'a pas été retrouvé par Mulder. La proportion totale d'acides gras solides dans l'huile de lin a été évaluée, par Mulder, à 10 % environ. Or, d'après la formule assignée par Schüler aux acides non-saturés, un mélange de 5 parties de tripalmitine, de 5 parties de trimyristine, de 10 parties de trioléine et de 80 parties de trilinoléine, devrait renfermer 77 % de carbone et 11 % d'hydrogène, nombres qui sont très voisins de ceux que Mulder a trouvé, pour l'huile de lin, soit 76,8 à 77 % de carbone et 11,1 à 11,2 % d'hydrogène. C'est cette concordance qui a dû principalement décider Mulder à accepter la formule de Schüler. Mais qu'il ne l'ait pas fait sous réserve, ceci ressort du passage suivant de son travail : « On ne saurait nier que la préparation des acides non-saturés à l'état pur laisse beaucoup à désirer et qu'un certain doute subsiste quant au bien-fondé de la formule $C^{16}H^{28}O^2$ assignée à ces acides ».

Mais il s'est écoulé plus de 20 années avant que ce doute fût confirmé par Peters (1) et, après lui, par Dieff et Reformatsky (2) qui ont trouvé que l'acide linolique pouvait être transformé, par réduction, en acide stéarique. Il devait donc répondre à la formule $C^{18}H^{32}O^2$ au lieu de $C^{16}H^{28}O^2$. Déjà avant Peters, Hazura (3) s'est occupé de cette question et ses beaux travaux l'ont élucidé définitivement, au moins au point de vue qualitatif. Une méthode de recherches a été indiquée par Saytzeff (4) qui a été le premier à employer l'oxydation des acides gras supérieurs par le permanganate de potasse en solution alcaline et qui a transformé, par exemple, l'acide oléique en acide dioxystéarique. Hazura a élargi cette méthode et trouvé, qu'en règle générale, pour chaque double liaison, il y avait fixation de deux groupes oxhydryle. En partant du mélange d'acides non-saturés, il a obtenu, outre l'acide dioxystéarique décrit par Saytzeff (point de fusion, 137°), un acide tétroxystéarique $C^{18}H^{32}(OH)^4O^2$, l'acide satirique (point de fusion, 173°) et deux acides hexoxystéariques isomères $C^{18}H^{30}(OH)^6O^2$, l'acide linusique (point de fusion 203°) et l'acide isolinusique (point de fusion, 173 à 175°). Par ces recherches, il a été démontré que l'acide linolique n'était qu'un mélange de quatre acides non-saturés en C^{18}, à savoir : acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$, acide linolique $C^{18}H^{32}O^2$, acides linolénique et isolénolénique $C^{18}H^{30}O^2$. Le rendement en ces produits d'oxydation est très faible (5). 100 grammes d'huile de lin fournissent :

Acide dioxystéarique	1,2 %
Acide satirique	6,5 »
Acides linusique et isolinusique	20,3 »

Mangold (6) a émis l'avis qu'un seul et même acide gras non-saturé pourrait fournir deux produits d'oxydation stéréoisomères, mais que les acides linusique et isolinusique dérivent effectivement de deux acides gras différents, la bromuration de l'acide linolique en solution éthérée le montre clairement. Entre autres produits, il se forme dans cette opération l'acide hexabromolinolénique $C^{18}H^{30}Br^6O^2$ qui est insoluble dans l'éther et peut être dosé à peu près exactement. Le rendement en cet acide hexabromé s'est élevé à 40 % environ de l'acide linolique employé, ce qui indique la présence dans celui-ci de 15 % environ d'acide linolénique. En se basant sur ces faits, Hazura a attribué à l'acide linoléique la composition suivante :

Acide oléique	5 %
Acide linoléique	15 »
Acide linolénique	15 »
Acide isolinolénique	65 »

Ces nombres s'accordent très bien avec les résultats de l'analyse élémentaire obtenus par Hazura,

(1) *Monatshefte f. Chemie*, t. VII, p. 552. — (2) *Berichte*, t. XX, p. 1211.
(3) *Monatshefte f. Chemie*, t. VII, pp. 216, 237 ; t. VIII, pp. 147, 260 ; t. IX, p. 180.
(4) *Ann. der Chemie*, t. CXL, p. 72. — (5) *Monatshefte für Chemie*, t. XIII, p. 326.
(6) D'après Benedikt, 170 à 181 ; d'après Lewskowitch, 171 à 175 ; d'après Shukoft, 171 à 179 ; d'après Parker McJohn, en moyenne 178.

avec un acide linoléique préparé en épuisant par l'éther les sels de plomb encore humides et faisant sécher l'acide linoléique sur l'acide sulfurique :

Calculé	C.	77,56 °/₀	H.	10,96 °/₀
Trouvé	C.	77,41 »	H.	10,81 »

Les mêmes nombres ne s'accordent pas, par contre, avec l'indice d'iode de l'huile de lin. On a notamment les indices d'iode suivants :

Acide oléique.	89,9
Acide linoléique.	181,6
Acides linolénique et isolinolénique	273,6

D'où il résulte que l'acide ayant la composition attribuée par Hazura à l'acide linoléique (c'est-à-dire à l'ensemble des acides gras non-saturés) devrait avoir pour indice d'iode 250,6. Or, si l'on admet avec Mulder que l'huile de lin renferme 10 °/₀ d'acides gras solides, il devrait contenir, conformément à l'indice de Hehner, 95,6 (calculé pour le triglycéride de l'acide myristique 94,7, pour celui de l'acide palmitique 95,3, pour les triglycérides des acides oléique, linoléique, linolénique et isolinolénique 95,7) 85,6 °/₀ d'acides gras non-saturés. L'indice d'iode de l'huile de lin devrait, par conséquent, s'élever à 214,5. Mais aucun des indices d'iode attribués, par différents auteurs, à l'huile de lin n'atteint cette valeur. Ils varient généralement dans des limites assez larges, soit de 150 à 200. Tous les indices inférieurs à 170 sont à négliger, soit parce que l'excès d'iode employé avait été trop faible, soit parce que l'huile examinée avait été déjà altérée. L'huile de lin fraîche, traitée d'après l'ancienne méthode de Hübl ou d'après la modification apportée à celle-ci par Waller, fournit généralement un indice d'iode situé entre 170 et 180 (1). Avec une huile de lin qui m'a servi pour une série de recherches, j'ai obtenu, en faisant agir pendant 24 heures, la solution de Hübl avec un excès d'iode de près de 50 °/₀, les indices 180,0, 181,4, 180,9, 181,2, soit en moyenne 180,9. Toutefois, les méthodes plus récentes (sans sublimé) donnent des indices plus élevés. C'est ainsi que, par sa méthode au chlorure d'iode, Wijs (2) a obtenu pour 61 échantillons d'huile de lin des indices d'iode variant de 176,3 à 201,8, en moyenne 187,2. Mais si l'on tient compte du fait qu'en faisant agir sa solution pendant 10 minutes sur l'alcool allylique, Wijs (3) a obtenu pour celui-ci un indice d'iode de 436,8 au lieu de 437, on est porté à croire que la valeur moyenne 187,2 est plutôt supérieure qu'inférieure au véritable indice d'iode de l'huile de lin.

Quoi qu'il en soit, on arrive nécessairement à la conclusion ou bien que l'huile de lin renferme plus de 10 °/₀ d'acides gras solides (saturés), ou bien que la composition assignée par Hazura au mélange d'acides gras non-saturés contenus dans l'huile de lin n'est pas exacte. Pour obtenir de nouvelles données à ce sujet, j'ai fait quelques expériences avec l'huile de lin mentionnée plus haut, en vue de déterminer quantitativement les *acides gras solides* qu'elle renfermait.

Mulder n'avait pas obtenu de bons résultats par la méthode Warrentrapp (séparation des acides gras solides et liquides par l'extraction à l'éther des sels plombiques). Il avait constaté d'une part que les sels plombiques des acides saturés n'étaient pas tout à fait insolubles dans l'éther, d'autre part, que les acides retirés des sels plombiques insolubles dans l'éther, étaient encore colorés et demandaient à être purifiés par recristallisation dans l'alcool. Mulder se rendait très bien compte des pertes que ce procédé impliquait, et considérait, pour cette raison, le résultat obtenu (6,3 °/₀ d'acides gras solides) comme inférieur à la réalité. Pour parer à cet inconvénient, il avait abandonné la solution alcoolique des acides gras de l'huile de lin pendant des semaines dans un mélange réfrigérant jusqu'à ce qu'elle ne laissât plus rien déposer. Le dépôt cristallin recueilli avait été recristallisé dans une très petite quantité d'alcool. De cette manière, Mulder avait trouvé 9,4 °/₀ d'acides gras solides. La perte résultant de la recristallisation du dépôt était compensée, suivant Mulder, par la présence d'une faible quantité d'impuretés qui coloraient légèrement les acides gras. Comme l'acide oléique se solidifie à 4° (point de fusion, 14°), il avait bien pensé à ce que ses acides gras solides pouvaient contenir de l'acide oléique. Mais il avait rejeté cette supposition, ayant trouvé, par une troisième méthode, une teneur encore plus élevée en acides gras solides. Cette troisième méthode consistait à traiter les acides gras de l'huile de lin en solution alcoolique étendue d'abord par l'ammoniaque, ensuite par une solution alcoolique d'acétate de magnésie. Les sels magnésiens formés étaient recueillis au bout de 2 jours, lavés à l'alcool et décomposés par l'acide sulfurique. En recristallisant dans l'alcool les acides gras mis en liberté, Mulder avait obtenu 10,3 °/₀ d'un produit à peine coloré et entièrement recristallisable dans l'alcool. La portion filtrée alcoolique a été étendue d'eau et essayée par l'éther. Elle ne contenait point d'acide gras insoluble dans ce dissolvant.

J'ai répété, avec quelques modifications, l'expérience de Mulder et trouvé — tout à fait par hasard — à peu près le même nombre, soit 10,4 °/₀. Comme l'indique Mulder, les acides obtenus étaient à peine colorés, mais ils fondaient déjà à 34° (Mulder ne donne pas le point de fusion de ses acides) et avaient un indice d'iode de 114,1. Il en résulte que, par précipitation d'une solution alcoolo-aqueuse, on peut bien différencier les acides gras de l'huile de lin, mais non les séparer quantitativement. Ce fait a été confirmé par l'expérience suivante avec l'acétate de baryte :

1 gramme environ d'huile de lin a été saponifié, et le savon sec a été dissous dans 70 centimètres cubes d'une solution à 70 °/₀ d'alcool. Cette solution a été neutralisée par l'acide acétique concentré et précipitée par une solution de 1 gramme d'acétate de baryte dans 30 centimètres cubes d'alcool à 70 °/₀. Après 24 heures de repos, le précipité a été séparé par le filtre et lavé par l'alcool à 70 °/₀. En décomposant le précipité par l'acide chlorhydrique et épuisant par l'éther de pétrole, on a obtenu 28,9 °/₀ d'acides gras fusibles à 38° et possédant l'indice d'iode 107,4. La solution alcoolique filtrée a fourni, par l'addition d'une grande quantité d'eau, 64,8 °/₀ d'acides gras qui refusaient de se solidifier et possédaient l'indice d'iode 207,2.

(1) Benedikt-Ulzer, p. 577. — (2) *Berichte*, **1898**, p. 750. — (3) *Chem. Rev.*, **1902**, p. 256.

Dans ce mode de précipitation, l'excès de liquide qui provoque la précipitation, joue un rôle important. En employant, à la place de 1 gramme d'acétate de baryte, 0,6 gr. de ce sel — quantité qui suffisait amplement pour transformer en sels de baryte la totalité des acides gras — j'ai obtenu 15,1 % d'acides gras qui fondaient à 48° et avaient pour indice d'iode 56,2. En employant 0,1 gr. d'acétate de baryte, la quantité d'acides gras précipités est tombée à 7,4 % (point de fusion 55° ; indice d'iode, 17,5). Naturellement, le volume du liquide et la température à laquelle l'opération est effectuée exercent aussi une influence sur le résultat. L'alcool à 70 % dissout à chaud non seulement les sels barytiques des acides gras non saturés, mais encore la majeure partie du myristate et du palmitate de baryte. Une expérience opérée à chaud avec 1 gramme d'acétate de baryte n'a fourni que 1,3 % d'acides gras solides.

Le résultat obtenu par Mulder — 10,3 % d'acides gras solides — est donc certainement au-dessus de la vérité. L'objection formulée par Mulder lui-même contre le nombre obtenu par sa deuxième méthode — 9,4 % — reste par conséquent entière.

Deux moyens auxiliaires largement employés dans l'analyse moderne des corps gras n'ont pu être utilisés par Mulder. Ces deux moyens qui auraient pu lui éviter nombre d'erreurs sont la détermination de l'indice d'iode par la méthode d'Hübl pour la recherche des acides gras non-saturés, et l'emploi de l'éther de pétrole comme dissolvant. Celui-ci offre sur l'alcool et l'éther l'avantage de dissoudre les acides gras inaltérés et de ne pas s'emparer des produits de l'oxydation spontanée des acides gras non-saturés, — produits qui avaient tant gêné Mulder et qu'il avait cherché à éliminer par recristallisation. La détermination de l'indice d'iode nous fournit même un moyen pour le dosage — toutefois indirect — des acides gras solides. Si l'on désigne par a l'indice d'iode de l'huile de lin et par b celui de la totalité des acides gras non saturés, on a $\frac{100\,a}{b}$ pour la teneur centésimale en acides gras liquides de l'huile et la différence entre cette valeur et l'indice de Hehner donne la teneur en acides gras solides.

Les acides gras non-saturés ont été isolées en épuisant par l'éther les sels de baryte et décomposant l'extrait par l'acide chlorhydrique. Ils présentaient une huile fluide jaune clair, dont l'indice d'iode a été aussitôt déterminé. Trois déterminations ont donné 203,3, 204,6 et 205,2, moyenne, 204,4. D'après cette moyenne et l'indice d'iode de l'huile de lin, il est facile de calculer la teneur en acides gras liquides de celui-ci : elle est de 88,5 %. La détermination de l'indice de Hehner ayant donné le nombre 95,7 (théorie, 95,6, voir plus haut ; indice d'acide, 2,4 ; insaponifiable, 0,8 %), la différence entre ce nombre et la teneur en acides gras liquides 95,7 — 88,5 = 7,2 % indique la proportion d'acides gras solides dans l'huile. Ce résultat concorde bien avec celui de Walker et Waburton (1) qui ont trouvé 184 pour l'indice d'iode de l'huile examinée et 208 pour celui des acides gras non-saturés contenus dans cette huile. La proportion d'acides gras solides calculée d'après ce nombre est de 7,3 %.

Toutefois, ces résultats doivent être un peu au-dessous de la réalité. D'une part, le mélange d'acides gras non-saturés renferme toujours, comme il a été mentionné plus haut, une faible quantité d'acides gras saturés, d'autre part, il est impossible d'éviter complètement l'oxydation et la polymérisation des acides gras non-saturés lors de l'évaporation de l'extrait éthéré. La présence d'acides gras saturés dans le mélange d'acides non-saturés est révélé par le fait *que l'extraction de ceux-ci par l'éther de pétrole* laisse toujours un résidu insoluble dans ce dissolvant.

Le dosage des acides gras solides d'après la méthode de Warentrapp a donné, en effet, un nombre plus élevé. J'ai opéré comme de Negri et Fabris (2) l'ont indiqué pour le dosage de l'acide arachique avec cette différence que j'ai employé 5 grammes d'huile de lin au lieu de 10 grammes et que, pour décomposer les sels plombiques insolubles dans l'éther, je me suis servi d'acide chlorhydrique et d'éther de pétrole au lieu d'acide chlorhydrique et d'éther. La portion filtrée éthérée se trouble fréquemment, étant abandonnée à elle-même, et lorsqu'on décompose le dépôt formé par l'acide chlorhydrique, l'acide gras mis en liberté se trouve être insoluble dans l'éther de pétrole, ce qui dénote une oxydation de l'acide oléique. Cette oxydation n'a pas lieu de surprendre, vu que l'oléate de plomb est le plus ancien et le plus connu des siccatifs.

Les nombres obtenus dans ces expériences concordaient très bien entre eux ; j'ai trouvé 8,1, 8,2 et 8,0 % d'acides gras solides qui étaient presque incolores et fondaient de 53 à 54°. Mais bien que les sels plombiques insolubles dans l'éther aient été à plusieurs reprises lavés par l'éther, les acides gras solides mis en liberté ont absorbé des quantités notables d'iode. La détermination de l'indice d'iode a donné, dans les trois cas, 10,6, 11,2 et 14,3. Il en résulte que, dans la méthode de Warrentrapp, non seulement une partie des sels plombiques des acides gras saturés entrent dans la solution éthérée, fait relevé déjà par Mulder, mais encore qu'*une partie des sels non-saturés n'est pas dissoute par l'éther*. Cette observation a été confirmée par une expérience avec de l'acide palmitique et de l'acide oléique provenant d'une fabrique de produits chimiques. Le premier n'a presque point absorbé d'iode (indice d'iode 0,2), le second a donné un indice d'iode 103,6 au lieu de 89,9.

0,403 gr. d'acide palmitique et 4,510 gr. d'acide oléique ont été dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool et traités ultérieurement comme les acides gras de l'huile de lin. Les sels plombiques insolubles dans l'éther ont été lavés à fond par l'éther, d'abord par décantation, ensuite sur le filtre. Malgré cela, ils ont fourni après décomposition par l'acide chlorhydrique, en présence d'éther de pétrole, 0,495 gr. d'acides gras solides au lieu de 0,403 gr. Ceux-ci avaient pour indice d'iode 11,8 et fondaient à 59°. Or, il est parfaitement possible que, lorsqu'on traite une fois les sels plombiques par l'éther, un état d'équilibre se produise dans lequel l'excès de liquide précipitant — j'ai employé 1 gramme environ d'acétate de plomb pour 1 gramme d'huile de lin — joue un rôle important.

En raison de cet état d'équilibre, une partie des sels plombiques saturés entre en solution en même temps que la majeure partie des sels non-saturés, tandis que les sels saturés non dissous par l'éther retiennent une certaine quantité de sels non-saturés. D'autre part, on devrait s'attendre à ce que, par le lavage

(1) Benedikt-Ulzer, p. 676.

prolongé à l'éther, la proportion de ceux-ci diminuât de plus en plus dans le précipité pour devenir tout à fait négligeable. La question de savoir pourquoi il n'en est pas ainsi, ne sera pas traitée ici pour le moment. Je mentionnerai seulement le fait que, suivant Kreis et Hafner (1), les glycérides saturés ne sauraient être complètement débarrassés, même par une cristallisation réitérée, des glycérides non saturés.

Röse (2) a proposé, au lieu de précipiter les acides par l'acétate de plomb, d'agiter la solution éthérée avec de l'oxyde de plomb et de déterminer dans la portion éthérée filtrée les acides gras non-saturés. Cette méthode ne peut être employée pour l'analyse de l'huile de lin. Le mélange de sels plombiques saturés et d'oxyde de plomb en excès ne se laisse pas séparer par le filtre.

Pour la recherche qualitative des acides gras saturés, Allen (3) précipite la solution alcoolo-éthérée de savons par une solution alcoolique d'acétate de plomb et affirme que, lorsque la teneur en acides gras saturés de l'huile est faible, cette méthode peut aussi être employée pour la détermination quantitative de ces acides.

Je me suis servi d'acétate de baryte à la place d'acétate de plomb et ai opéré la précipitation en solution acide. 0,0985 gr. d'acide palmitique et 0,844 gr. d'acide oléique ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'éther, et cette solution a été précipitée par 0,5 gr. d'acétate de baryte dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool additionné d'autant d'eau qu'il était nécessaire pour effectuer la dissolution. Après 24 heures de repos, le mélange a été filtré, le précipité a été lavé par un mélange d'alcool et d'éther et décomposé par l'acide chlorhydrique en présence d'éther de pétrole. Par l'évaporation du dissolvant, on a obtenu 0,096 gr. d'acides gras solides fusibles entre 59 et 60° et possédant l'indice d'iode 9,9. Trois expériences analogues faites avec des quantités variables d'huile de lin, ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Quantité d'huile de lin	1,0035 gr.	1,209 gr.	1,590 %
Acides gras solides	7,9 %	8,4 %	9,5
Point de fusion	52-53°	—	—
Indice d'iode	31,6	21,3	14,8

En exprimant en acide oléique les acides gras non-saturés auxquels correspond l'indice d'iode 14,8, la proportion d'acides gras se réduit, dans l'expérience III, de 9,5 à 7,9 %.

Des expériences faites avec l'acétate de magnésie, qui est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'acétate de baryte, ont également fourni des résultats très peu satisfaisants.

Etant donné qu'une seule précipitation par l'acétate de baryte effectue une différenciation assez profonde des acides gras de l'huile de lin, j'ai cherché à éliminer les acides gras non-saturés du précipité, en première ligne, par la précipitation réitérée. Comme dans les expériences précédentes, j'ai employé 1 gramme d'huile de lin dans 100 centimètres cubes de liquide. En précipitant deux fois par 1 gramme et 0,6 gr. d'acétate de baryte en solution neutre, on a obtenu 12,7 % d'acides gras solides (point de fusion, 49 à 50° ; indice d'iode, 41,3). Deux précipitations en solution acide par 1 gramme et 0,6 gr. d'acétate de baryte, ont fourni 10,2 % d'acides gras solides (point de fusion 52 à 53 ; indice d'iode 22,8. La séparation des acides gras solides ne saurait donc être effectuée par cette méthode.

Dans une autre expérience, on a dissous dans 100 centimètres cubes d'alcool à 70 % le savon provenant de la saponification de 1 gramme d'huile de lin, la solution a été neutralisée par l'acide acétique précipitée par 1 gramme d'acétate de plomb, et les sels plombiques obtenus ont été bouillis pendant longtemps avec de l'acide nitrique très étendu. Les acides gras non-saturés mis en liberté sont ainsi oxydés par l'acide nitrique pour former des produits insolubles dans l'éther de pétrole. Mais il se forme en même temps une certaine quantité de produits nitrés solubles dans l'éther de pétrole. 1 gramme d'huile de lin a fourni 8,6 % d'acides gras solides fortement colorés en jaune (point de fusion, 52° ; indice d'iode, 14,1).

Je suis finalement revenu à un procédé que j'ai déjà mentionné il y a onze ans de cela (4) et qui est basé sur la supposition que les acides gras saturés ne sont pas attaqués par le permanganate de potasse en solution alcaline, et que les produits d'oxydation des acides gras non-saturés sont solubles dans l'éther de pétrole. Malheureusement, comme l'ont démontré des expériences avec l'acide palmitique et avec l'acide oléique, cette supposition ne s'est pas confirmée. Traité par son poids de permanganate en solution alcaline à chaud, l'acide palmitique a perdu 23,8 % de son poids (5). L'acide oléique, oxydé par le permanganate en solution alcaline jusqu'à coloration rouge persistante, a fourni 2 % environ de produits d'oxydation secondaires solubles dans l'éther de pétrole. Mais, étant donné que les deux erreurs se compensent jusqu'à un certain point, j'ai fait quelques expériences en opérant comme il suit : 2 grammes d'acides gras de l'huile de lin fraîchement préparés ont été dissous, au moyen de 0,6 gr. de soude caustique, dans 400 centimètres cubes environ d'eau, la solution a été chauffée à 90° environ et traitée par de petites portions de permanganate de potasse en poudre jusqu'à ce que la coloration rouge ait persisté pendant 10 minutes. Les 2 grammes d'acides gras ont exigé 12 à 14 grammes de permanganate de potasse. Le liquide a été filtré et le précipité a été lavé par l'eau bouillante. La portion filtrée alcaline et l'eau de lavage ont été réunies, évaporées à 200 centimètres cubes et décomposées par l'acide chlorhydrique en présence d'éther de pétrole. Après l'évaporation de ce dissolvant, on a obtenu, dans

(1) *Berichte d. deutsch. chem Ges.*, **1903**, p. 1126 — (2) Benedikt-Ulzer, p. 221.
(3) Benedikt-Ulzer, pp. 218, 224. — (4) *Chemiker-Zeitung*, **1893**, p. 522.
(5) Suivant Groger (*Monatshefte fur Chemie*, t. VIII, p. 485), cette réaction donne lieu à la formation d'acides oxalique, succinique, adipique, acétique, butyrique, capronique, dioxystéariques et autres oxacides.

trois expériences, 8,7 %, 9,7 % et 8,2 % d'acides gras solides qui, dans l'expérience qui a fourni le maximum, avaient pour point de fusion 52° et pour indice d'iode 1,4. Comme les acides gras saturés sont jusqu'à un certain point protégés contre l'action du permanganate par la présence d'acides gras non saturés et que le précipité d'acides gras solides renferme certainement des produits d'oxydation insolubles dans l'éther de pétrole, il faut admettre que les résultats obtenus sont au-dessus de la teneur réelle en acides gras solides de l'huile.

En mettant l'ensemble de mes résultats en regard de ceux obtenus par Mulder, je crois pouvoir affirmer avec quelque certitude que la méthode de Warrentrapp, modifiée comme il a été indiqué plus haut, donne des résultats à peu près exacts, les erreurs inhérentes à cette méthode se compensant en majeure partie. L'huile de lin que j'ai examinée doit donc renfermer, en chiffres ronds, 8 % d'acides gras solides. Il est hors de doute que l'assertion de Benedikt et Ulzer (1), suivant laquelle l'huile de lin renfermerait 10 à 15 % de glycérides saturés, est sujette à caution, ces nombres étant supérieurs à la réalité. D'autre part, le chiffre de 5 % d'acides gras solides, trouvé par Fokine (2), est manifestement trop faible.

Il en résulte que les proportions de chaque acide gras non saturé dans l'huile de lin, proportions indiquées par Hazura, ne peuvent pas être exactes. En effet, on peut démontrer expérimentalement que la proportion qu'il assigne à l'acide oléique dans le mélange d'acides gras non-saturés de l'huile de lin (5 %) est inférieure à la réalité. Le calcul de Hazura est basé sur la supposition que les quatre acides gras non-saturés contenus dans le mélange sont tous attaqués dans la même proportion par le permanganate. Si cette supposition était conforme aux faits, la portion du mélange qui échappe à l'oxydation devrait avoir la même composition que le mélange non soumis à l'oxydation. Mais ce n'est pas le cas. Comme il sera démontré plus loin, la portion non-oxydée est presque entièrement formée par de l'acide oléique. Dans l'expérience de Hazura, la portion non-oxydée et l'acide dioxystéarique sont séparés d'avec les autres produits d'oxydation grâce au fait qu'ils forment un sel de baryte insolubles dans l'eau et sont eux-mêmes solubles dans l'éther. Cette séparation se laisse effectuer bien plus facilement en employant l'éther de pétrole à la place de l'éther.

3 grammes environ d'acides de l'huile de lin ont été dissous dans 200 centimètres cubes d'eau contenant 25 centimètres cubes de soude normale, et la solution froide a été traitée par 200 centimètres cubes d'une solution contenant 3 grammes de permanganate de potasse, — ce sont à peu près les proportions employées par Hasura. Après quelques heures de repos, le mélange a été filtré et la portion filtrée a été décomposée, dans un entonnoir à robinet, par l'acide chlorhydrique en présence d'éther de pétrole. De la solution dans l'éther de pétrole, on a retiré, dans une expérience, 15,4 % d'acides gras solides (indice d'iode, 85,3), dans une autre, 16,4 % d'acides (indice d'iode, 78,2). Ces résultats sont, d'une part, inférieurs à la teneur réelle en acides gras solides, vu que le précipité de bioxyde de manganèse n'a pas été lavé ; d'autre part, l'oxydation par le permanganate donne aussi lieu à la formation d'une certaine quantité de produits d'oxydation insolubles dans l'éther de pétrole.

Les indices d'iode dénotent à eux seuls que, dans le résidu non oxydé, il n'existe plus d'acides gras non-saturés avec plus d'une double liaison. L'expérience directe n'a laissé subsister aucun doute à ce sujet : 1 gramme de résidu non-oxydé obtenu comme il vient d'être décrit, a été dissous dans 70 centimètres cubes d'eau contenant 8 centimètres cubes de soude normale et la solution a été traitée par 1 gramme de permanganate de potasse dissous dans 70 centimètres cubes d'eau. Après acidification, la portion filtrée alcaline a fourni 24,0 % d'acides gras insolubles dans l'éther (indice d'iode, 9,9). Le résidu insoluble dans l'éther de pétrole a été traité à plusieurs reprises par l'éther. Il s'y est dissous presque complètement. Il ne contenait par conséquent ni acide satirique, ni acide linusique et étai formé presque exclusivement par l'acide dioxystéarique. La proportion de ce dernier acide s'est élevée à 38,9 % (contre 1,2 % obtenu par Hazura dans une seule oxydation). Le résidu ne contenait pas non plus d'acide isolinusique, car en alcalinisant la portion filtrée acide évaporant à un petit volume et acidifiant de nouveau, on a bien obtenu un précipité, mais celui-ci était complètement soluble dans l'éther. La quantité de ce précipité a été de 16,2 %. Tous ces nombres sont encore une fois au-dessous de la réalité, le précipité de bioxyde de manganèse n'ayant pas été lavé quantitativement.

A titre de comparaison, j'ai traité 1 gramme d'huile de lin exactement de la même manière par 1 gramme de permanganate de potasse et obtenu : 6,7 % d'acides insolubles dans l'éther de pétrole (indice d'iode 9,3), 65,7 % d'acide dioxystéarique impur et, par l'évaporation de la portion filtrée, 12,0 % de produits accessoires solubles dans l'éther.

Dans les deux cas, l'acide dioxystéarique a été obtenu, par une seule recristallisation dans l'alcool, sous forme de magnifiques lamelles nacrées fusibles entre 130 et 131°. Hazura a trouvé le même point de fusion, tandis que Saytzeff avait indiqué 137°.

De ce qui précède, je crois pouvoir conclure que, dans l'oxydation d'après la méthode de Hazura, l'acide linolique, l'acide linolénique et l'acide isolinolénique réagissent bien quantitativement ou à peu près quantitativement avec le permanganate de potasse, mais que la majeure partie de l'acide oléique reste inattaquée. Si l'on tient encore compte du fait que, lors de la préparation des acides gras non saturés de l'huile de lin, une partie de l'acide oléique est retenue par les acides gras solides, on arrivera forcément à la conclusion que *les acides gras non-saturés de l'huile de lin renferment non pas 5 %, mais au moins 20 % d'acide oléique*;

Que *les acides gras non-saturés de l'huile de lin contiennent plus d'acide linolique que ne l'indique Hazura*, il est facile de s'en convaincre par un simple calcul. Même en admettant que tous les quatre acides non-saturés soient oxydés uniformément par le permanganate de potasse, il faut toujours ra-

(1) Benedikt-Ulzer, p. 573.
(2) *Chem. Rev.*, **1902**, p. 190.

mener les proportions des produits d'oxydation obtenus à celles des matières dont ceux-ci dérivent. En recalculant les nombres obtenus par Hazura, on a :

1,2 gr. d'acide dioxystéarique = 1,07 gr. de mélange d'acides non saturés . . .	5,1 %
6,5 gr. d'acide satirique = 5,24 gr. d'acide linolique	25,0 »
20,3 gr. d'acide linusique et isolinusique = 14,62 gr. d'acides linolénique et isolinolénique	69,9 »
	100,0 %

Le mélange d'acides gras non-saturés renfermerait donc, non pas 15 % d'acide linolique, comme l'a annoncé Hazura, mais 25 %. On peut, d'autre part, calculer la teneur en acide linolique du mélange d'après son indice d'iode, lorsque la proportion d'acide oléique qu'il contient est connue. Soit X la teneur en acide oléique, Y la teneur en acide linolique et Z la teneur en acides linolénique et isolinolénique du mélange. On a alors :

$$x + y + z = 100$$

$$0{,}899\,x + 1{,}816\,y + 2{,}736\,z = 204{,}4$$

En mettant dans les équations X = 20, on trouve que la teneur en acide linolique du mélange est égale à 35 %. Comme, par suite d'oxydation et de polymérisation, l'indice d'iode trouvé est sans aucun doute inférieur à la réalité, le nombre 35 % doit être trop fort. Il est possible que la moyenne des deux nombres, soit 30 %, représente à peu près exactement la teneur en acide linolique du mélange. Le reste, soit 50 % du mélange, représenterait l'acide linolénique et l'acide isolinolénique. L'indice d'iode calculé pour un mélange de 20 % d'acide oléique, de 30 % d'acide linolique et de 50 % d'acides linolénique et isolénolénique, est de 209.3 % ; pour l'huile de lin correspondante contenant 8 % d'acides gras solides, on arrive à l'indice d'iode 183,3, nombre qui doit être légèrement réduit pour tenir compte de la présence de matières insaponifiables dans l'huile. Un mélange ayant la composition ci-dessus doit contenir 77,31 % de carbone et 11,24 % d'hydrogène. Les nombres trouvés par Hazura à l'analyse élémentaire concordent assez bien avec ce calcul, et cela d'autant plus que le mélange d'acides gras non-saturés analysé par ce chimiste avait déjà absorbé une légère quantité d'oxygène.

Quant au rapport entre l'acide linolénique et l'acide isolinolénique, l'état égal de non-saturation de ces deux acides pourrait jusqu'à un certain point justifier la supposition qu'ils sont attaqués dans les mêmes proportions par le permanganate. Or, Hazura a obtenu, avec 100 grammes de mélange d'acides non-saturés, 4,5 gr. d'acide linusique et 15,8 gr. d'acide isolinusique. En divisant 50 % dans le rapport de ces deux nombres, on obtient 11 % environ d'acide linolénique et 39 % d'acide isolinolénique. Le premier de ces chiffres est conforme à celui que j'ai trouvé dans mes expériences de bromuration.

Comme il a déjà été mentionné plus haut, Hazura a trouvé, en bromurant le mélange d'acides non-saturés, 40 % environ d'*acide linolénique hexabromé* $C^{18}H^{30}Br^6O^2$ insoluble dans l'éther et en a tiré la conclusion que le mélange devait renfermer 15 % environ d'acide linolénique. Hehner et Mitchell [1] n'ont pu confirmer ce résultat. Ils n'ont trouvé que 25 % environ de produits bromés insolubles dans l'éther. Comme l'acide linolénique hexabromé renferme 63.3 % de brome, le mélange d'acides gras non-saturés ne pourrait donc contenir que 9 % environ d'acide linolénique. Fokine [2] a trouvé un chiffre un peu plus élevé, soit 28 % de produits bromés insolubles dans l'éther. Walker et Waburton [3] ont obtenu 34,9 %.

Ce manque de concordance s'explique facilement. En effet, la proportion de produits bromés insolubles dans l'éther est d'autant plus élevée que la quantité d'éther employée est petite et l'excès de brome est grand. Par conséquent, si la bromuration devait être employée comme réaction d'identité, suivant la proposition de Hehner et Mitchel, il faudrait préalablement unifier les deux facteurs. En faisant dissoudre les acides gras de 1 gramme d'huile de lin dans 200 centimètres cubes d'éther et traitant la solution éthérée par du brome en excès, 20,3 % de l'huile de lin ont été transformés en acide linolénique hexabromé qui s'est déposé en lamelles rondes, complètement blanches et fusibles entre 177 et 178° [4]. La solution éthérée a pu être décantée quantitativement sans employer de filtre. Abandonnée à elle-même pendant 8 jours avec du brome en excès, elle n'a pas fourni le moindre dépôt solide. En répétant l'expérience ci-dessus avec 100 centimètres cubes d'éther au lieu de 200 centimètres cubes, il s'est déposé, au bout de 24 heures, 20,5 % d'acide linolénique hexabromé sous forme de lamelles blanches fusibles à 177°. Traitée par du brome en excès, la solution éthérée a laissé déposer au bout de quelques jours une nouvelle quantité de 14,4 % de produits bromés solides qui cristallisaient en aiguilles peu distinctes et fondaient entre 170 et 176°. En employant 60 centimètres cubes seulement d'éther, il s'est formé déjà au bout de 6 heures 23,8 % de produits bromés sous forme de petites aiguilles blanches fusibles entre 176 et 178°. Avec du brome en excès, la solution éthérée a laissé déposer au bout de 2 jours une nouvelle quantité de 11,2 % de produits bromés fusibles entre 170 et 175°. La quantité totale de dépôts s'est élevée, dans la deuxième expérience, à 34.9 %, dans la troisième, à 35 % en poids de l'huile de lin, soit à 39,8 et 39,9 % en poids du mélange des acides gras non saturés. Ces chiffres sont très voisins de celui obtenu par Hazura. En diminuant encore la proportion d'éther, j'ai obtenu du premier coup un dépôt qui a atteint 39,5 % en poids du mélange des acides non-saturés.

Etant donné que le point de fusion de l'acide linolique tétrabromé est situé à 114° et que les dérivés bromés de l'acide oléique et de l'acide isolinolénique sont des corps huileux, je tire de mes expériences la conclusion que le rendement de 40 % obtenu par Hazura comprenait, à côté d'acide linolénique hexa-

(1) *Chem. Rev.*, **1899**, p. 54. — (2) *Loco cit.* — (3) *Loco cit.*

(4) Hazura donne comme point de fusion 177°, Hehner et Mitchel, 180 à 181°. Ce dernier chiffre est trop fort. Si on ne chauffe pas assez lentement à partir de 170°, le produit bromé montre un point de fusion encore plus élevé que celui obtenu par Hehner et Mitchell.

bromé, une certaine quantité d'acide linolique tétrabromé. D'autre part, dans les expériences de Hehner et Mitchel, une partie de l'acide linolénique hexabromé a dû rester en solution. La vérité doit être située au milieu, c'est-à-dire que le résultat que j'ai obtenu en ce qui concerne la teneur en acide linolénique du mélange d'acides gras non-saturés, gagne beaucoup en vraisemblance.

En chiffres ronds, l'huile de lin que j'ai examinée doit donc avoir la composition suivante :

Matière insaponifiable	0,8 %
Acides palmitique et myristique	8,0 »
Acide oléique	17,5 »
Acide linolique	26,0 »
Acide linolénique	10,0 »
Acide isolinolénique	33,5 »
Reste de glycérine C^3H^2	4,2 »
	100,0 %

Je ferai encore une fois observer expressément que les valeurs ci-dessus ne sont qu'approximatives. Elles seront nécessairement modifiées, quand nos méthodes d'analyse auront été perfectionnées. Toutefois mes résultats semblent être plus près de la vérité que ceux de Hazura.

Note sur l'essai à l'acide azotique de l'huile de coton

Par **MM. J. H. Coste** et **E. T. Shalbourn.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXIV, p. 777.)

Agitée avec son volume d'acide azotique de 1,37 de densité (contenant 59 à 60 % d'acide azotique), l'huile de coton prend une coloration brune (1). Nous avons fait usage de cette réaction pour déceler la présence de cette huile dans l'huile de pieds de bœuf. Mais, dernièrement, nous avons eu à examiner une huile qui avait les propriétés suivantes :

Densité	0,9170
Acides libres (acide oléique)	0,23
KOH nécessaire pour la saponification	19,29
Iode absorbé (Hübl)	73,2
Matière insaponifiable	0,65
Point de solidification des acides gras	28,5

(Les acides gras étaient blancs ; l'examen microscopique de l'huile a révélé l'absence de phytostérol.)

Cette huile avait l'odeur et l'apparence de l'huile de pieds de bœuf, mais avec l'acide nitrique, elle a donné une coloration brune semblable à celle que fournit l'huile de coton pure. Comme quelques-uns des nombres indiqués plus haut, tout en s'accordant avec ceux exigés par l'huile pure, n'étaient cependant pas incompatibles avec la présence de 10 % d'huile de coton, nous avons décidé de soumettre à l'essais à l'acide azotique les échantillons d'huile de pieds de bœuf pure qui se trouvaient à notre disposition. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Echantillons	Coloration immédiate du mélange	Coloration après repos	Coloration de la couche acide
I (huile pure)	Jaune	Brune	Rose
II	—	—	—
III	Rose	plus intense que dans I	—
V	Rose pâle	Rouge sale	—
VII	Gris-rose	Gris-rose	Incolore
VIII	Jaune	Brune	Rose
Echantillon mentionné plus haut	Orange	Rouge pourpre	Incolore
Echantillon supposé pur	Jaune	Brun sale	Rose
Huile de coton pure	Orange	Brun rougeâtre	Incolore
Huile de pieds de bœuf adultérée	Brun pâle	Brune	Brunâtre

La manière dont l'huile de pieds de bœuf se comporte avec l'acide azotique, d'une part, et l'impossibilité de classer, — quant à la coloration qu'elle a donné avec l'acide azotique — l'huile de pieds de bœuf adultérée, d'autre part, nous ont fait rejeter l'essai à l'acide azotique comme ne pouvant prouver ni la présence, ni l'absence d'huile de coton. Nous sommes d'avis que l'huile de pieds de bœuf, qui nous a déterminés à entreprendre ces expériences, était parfaitement authentique, vu que le caractère de la matière insaponifiable excluait la présence d'une huile végétale et que le point de fusion des acides gras n'était pas situé assez haut pour rendre vraisemblable la présence d'huile de coton.

L'huile de pieds de bœuf en question a accusé la présence d'une faible quantité d'huile de coton par le réactif de Halphen. A juger par les résultats des essais comparatifs, la proportion d'huile de coton ne pouvait y dépasser 3 %, mais il aurait été difficile de condamner une huile sur une seule réaction de coloration.

Il est à remarquer que la réaction de Halphen a perdu un peu de sa valeur depuis la découverte que la graisse du bétail nourri de tourteaux de graines de cotonnier donne la réaction de l'huile de coton par la méthode sus-mentionnée.

(1) Lewkovitch. — *Oils ands Fats*, p. 310.

MÉTALLURGIE

Analyse gazométrique appliquée au calcul d'un haut fourneau allemand pour fonte grise de moulage.

Par **M. C. Waldeck.**

(*Stahl und Eisen*, vol. XXIII, p. 670).

On sait qu'il est possible d'évaluer la charge d'un haut fourneau à l'aide de la composition de la scorie et des données numériques sur les différentes opérations.

Le haut fourneau, dont il va être question ici, est chargé d'un mélange d'oligiste et d'hématite de composition très variable. Comme on ne soumet que de temps en temps les minerais employés à une analyse complète, on évalue le minerai fondu d'après le procédé mentionné plus haut.

La scorie a la composition suivante :

$$35\,SiO^2,\ 10\,Al^2O^3,\ 47{,}38\,CaO,\ 1\,MgO,\ 3{,}375\ CaS\ (1{,}5\ S,\ 2{,}62\,CaO)$$

ou bien

$$1\ SiO^2\ \text{carrespond à :}\ 0{,}29\,Al^2O^3,\ 1{,}35\ CaO,\ 0{,}03\,MgO$$

Le calcaire employé est assez pur, il est notamment exempt de magnésie et de phosphore. Voici sa composition :

SiO^2	1,00 %	
Fe^2O^3	2,00 »	= 1,40 Fe + 0,60 O
Al^2O^3	1,00 »	
CaO	53,76 »	} = 96,00 % $CaCO^3$
CO^2	42,24 »	

La composition de la scorie, exige

$$(1\,SiO^2 + 0{,}29\,Al^2O^3 + 1{,}35\ CaO + 0{,}006\,MgO) + (53{,}76 - 1{,}35)\,CaO + (1 - 0{,}29)Al^2O^3 + 2Fe^2O^3$$

soit

$$(1\,SiO^2,\quad 0{,}29\,Al^2O^3,\quad 1{,}35\,CaO\quad 0{,}03\,MgO)$$
$$52{,}41\,CaO,\quad 0{,}71\,Al^2O^3,\quad 2\,Fe^2O^3$$

100 de calcaire renferment donc 52,41 de CaO utilisable d'où

$$1\ CaO = \frac{100}{52{,}41} = 1{,}908\ \text{de calcaire.}$$

La fonte produite a la composition suivante :

Si	2,69 %
Mn	0,60 »
P	0,60 »
C total	4,10 »
S	0,01 »
	8,00 %

ce qui fait que 1 000 kilos de fonte renferment 920 kilos Fe.

On utilise, en outre, du coke de Westphalie contenant 8 % de cendres et autant d'eau. Pour 1 000 kilos de fonte, on emploie 1 150 kilos de coke, quantité qui renferme, par conséquent, 92 kilos d'eau et 92 kilos de cendres. En moyenne, ces cendres ont la composition suivante :

		92 kilos de cendres renferment	
Fe^2O^3	16,28 %	14,98 kilos	{ 10,50 Fe 4,48 O
SiO^2	37,00 »	34,32 »	
Al^2O^3	25,66 »	23,59 »	
CaO	2,94 »	2,71 »	
MgO	0r38 »	0,35 »	
S	16,67 »	15,34 »	
P^2O^5	0,77 »	0,71 »	{ 0,30 P 0,40 O

Le soufre des cendres se combine, dans le haut fourneau, à la chaux, d'après l'équation.

$$Ca + S = CaS + O$$

donc : 32 S = 56 CaO. D'où

$$1\ S\ \text{exige pour se combiner}\ \frac{56}{32}\ CaO$$

CaO produit $\frac{76}{56}$ = 1,286 CaS, avec mise en liberté de

$$\frac{16}{56} = 0{,}286\ \text{d'oxygène}$$

Il s'ensuit que 15,34 kilos de soufre nécessitent $\frac{15,34 \times 56}{32} = 26,83$ CaO ou bien $26,85 \times 1,908 =$ 51,30 kilos de calcaire.

Il y a ainsi formation de :

$$26,85 \times 1,286 = 34,52 \text{ kilos CaS}$$
$$26,85 \times 0,286 = 7,67 \text{ » O}$$

Les 34,32 kilos SiO^2 des cendres de coke, à leur tour, exigent pour la scorification, selon la composition de la scorie :

1 SiO^2 — 1,35 CaO — 0,03 MgO

d'où

34,32 SiO^2 — 1,35 × 34,32 CaO — 0,03 × 34,32 MgO

ce qui donne

34,32 SiO^2	46,33 CaO	0,03 MgO
Les cendres renferment déjà	2,71 CaO	0,35 MgO
Reste donc à ajouter encore	43,62 CaO	0,65 MgO

Ces 43,62 CaO correspondent à $43,62 \times 1,908 = 83,23$ kilos de calcaire.

L'addition totale de calcaire, pour les cendres de coke, comporte donc :

1. Pour combiner le soufre	51,30 kilogrammes
2. Pour scorifier la silice	83,23 »
Total.	134,53 kilogrammes de calcaire

Maintenant il s'agit de calculer CaO total, qui entre comme CaO dans la scorie.

100,50 kg. de calcaire suivant analyse = 53,76 CaO + 42,24 CO^2

d'où

134,53 » » = 73,32 CaO + 56,82 CO^2

de plus

100,00 kg. de calcaire suivant analyse = 1,4 Fe + 0,60 + 1,00 SiO^2 + 1,00 Al^2O^3

d'où

134,53 » » = 1,88 Fe + 0,810 + 1,35 SiO^2 + 1,35 Al^2O^3

Il en résulte que les cendres de coke fournissent

	SiO^2	Al^2O^3	CaO	MgO	CaS	Fe	O	CO^2
Cendres . . .	34,32	23,59	2,71	0,35	34,52	10,50	4,48 / 7,67	—
Calcaires. . .	1,35	1,35	45,57	—	—	1,88	0,81	56,82
Total. . .	35,67	24,94	48,28	0,35	34,52	12,38	12,96	56,82

d'après la composition de la scorie

47,38 CaO, 35,00 SiO^2, 10,00 Al^2O^3, 1,00 MgO

d'où

48,28 CaO — 35,67 SiO^2, 10,19 Al^2O^3, 1,00 MgO

Nous avons, dès lors, un excès de $26,39 - 10,19 = 16,20$ kilos Al^2O^3 et un manque de $0,35 - 1,02 = 0,67$ MgO = 1,30 kilos $MgCO^3$.

L'addition totale de calcaire au minerai de fer, y compris le coke, comporte 29 %, c'est-à-dire que 1 000 kilos de minerai de fer nécessitent 290 kilos de calcaire. Celui-ci renferme $290 \times \frac{1,4}{100} = 4,06$ kilos Fe et $290 \times \frac{0,6}{100} = 1,74$ kilos O. Le rendement est de 44 %, c'est-à-dire que 440 kilos de fonte exigent 1 000 kilos de minerai de fer ou bien 1 000 kilos de fonte = 920 kilos Fe exigent $\frac{1\,000 \times 1\,000}{440} =$ 2 272 kilos de minerai. L'addition de 29 % de calcaire comporte $\frac{2,272 \times 29}{100} = 658,88$ kilos, qui produisent dans le haut fourneau.

$$4,06 \times 2,272 = 9,22 \text{ kilos Fe}$$
$$1,74 \times 2,282 = 3,95 \text{ kilos O}$$

Les 2 272 kilos de minerai produisent donc réellement :

	920,00 kilos Fe
Calcaire	9,22 » »
Cendres de coke	10,50 » »
	900,28 kilos Fe

Il y a lieu de prendre en considération ici que le fer passe aussi dans la scorie, le sable de moulage et la poussière, ce qui fait que le rendement est encore diminué.

Scorie. — Des calculs provisoires permettent d'admettre que 1 000 kilos de scorie renferment 1 % de fer, ce qui fait que pour 1 000 kilos de fonte il y a une perte de $1\,000 \times 0,01 = 10,000$ kilos Fe.

Sable de moulage. — Ici on évalue la perte à 1/3 %, soit pour 1 000 kilos de fonte $\frac{3.33 \times 92}{100} =$ 3,10 kilos Fe.

Poussière. — Pour 1 000 kilos de fonte, il y a production de 5 600 mètres cubes de gaz. Un mètre cube de gaz renferme 2,5 grammes de poussière ou bien il y a dans 5 600 mètres cubes de gaz, par 1 000 kilos de fonte, 14 kilos de poussière. Cette dernière a la composition suivante :

	100 parties %	14 kilos kilos
Fe	14,01	1,96
Mn	0,63	0,09
CaO	21,37	2,99
MgO	2,01	0,28
SiO^2	22,36	3,13
Al^2O^3	10,25	1,44
P	0,42	0,06
S	2,75	0,38
Total	73,80	10,33

Il s'en suit que 2 272 kilos de minerai renferment

	900,28 kilos Fe
Perte par la scorie	10,00 » »
Perte par le sable de montage	3,10 » »
Perte par la pousssière	1,96 » »
Donc 2 272 de minerai renferment	915,34 kilos Fe

Ce fer est évidemment contenu dans le minerai à l'état d'oxyde, pour la plus grande part, mais une petite quantité s'y trouve aussi sous forme de pyrite. Cette qualité de soufre que renferme le minerai peut-elle également, être évaluée à l'acide de la composition de la scorie.

La scorie renferme 1,5 % de soufre, ou bien les 1 000 kilos de scorie provenant de 1 000 kilos de fonte renferment $1{,}5 \times 10 = 15$ kilos de soufre. En même temps les 1 000 kilos de fonte contenant 0,01 % de soufre entraînent $\frac{1\,000 \times 0{,}01}{100} = 0{,}10$ kilos de soufre ; de plus, la poussière y intervient pour 0,38 kilos de soufre, et ces quantités doivent être ajoutées au soufre de la scorie. Dès lors,

	Soufre en kg.
Le soufre total de la charge renferme	5,48
Les cendres de coke y interviennent pour	15,34
Donc les 2 272 kilog. de minerai renferment	0,14

Ceux-ci demandent, pour se combiner à l'état de pyrite :

(56) $Fe = (64)S^2$, d'où $0{,}14\ S = \frac{0{,}14 \times 56}{64} = 0{,}12$ kil. Fe, ce qui produit $0{,}14 + 0{,}12 = 0{,}26$ kil. de pyrite.

De la teneur totale en fer du minerai = 915,34 kil., il n'y a que $915{,}34 - 0{,}12 = 915{,}22$ kil. Fe qui se trouvent à l'état d'oxyde.

La charge consiste en :

70 % d'oligiste à 70 % Fe =	49 Fe
30 % d'hematite à 60 % Fe =	18 Fe
Total	67 Fe

67 kilogrammes de fer dans la charge correspondent à une charge composée de 70 kilogrammes d'oligiste et de 30 kilogrammes d'hématite. Par conséquent, nos 915,22 kil. Fe correspondent à une charge de $\frac{70 \times 915{,}22}{67}$ d'oligiste et de $\frac{30 \times 915{,}22}{67}$ d'hématite, soit 915,22 kil. de fer à une charge de 956,21 kil. d'oligiste et 409,81 kil. d'hématite.

La teneur en manganèse n'étant pas connue pour tous les minerais, on la calcule en partant de la fonte. Celle-ci renferme 0,60 % de manganèse, ce qui équivaut à 1 % de manganèse dans le minerai, en admettant que le coefficient de scorification est de 40 % :

100 kilogrammes de fonte = 92 kilogrammes Fe impliquent 1 % de manganèse dans le minerai ; dès lors, 915,22 kil. Fe impliquent $\frac{915{,}22}{92} = 9{,}95$ kil. Mn dans le minerai ou bien $1\ Mn = 1{,}44\ Mn^2O^3$ — $9{,}95 \times 1{,}44 = 14{,}33$ kil Mn^2O^3. En outre, il y encore 0,09 Mn dans la poussière.

La teneur en phosphore également n'est pas rigoureuseument connue pour tous les minerais de fer, et c'est pourquoi on la calcule en partant de la fonte.

	100 kilog. de fonte = 92 kilog. Fe renferment	0,60
d'où	915,22 kilog. Fe renferment $\frac{915{,}22 \times 0{,}60}{10}$	= 5,97
	Sont entrainés par la poussière	0,06
	Total	6,03
	Les cendres de coke contribuent pour	0,30
	Dès lors 2 270 kilog. de minerai renferment	5,73

$1\ P = \frac{142}{62}\ P^2O^5$; donc 5,73 kil. P. correspondent à $\frac{141}{62} . 5,73 = 13,13$ kil, P^2O^5.

L'acide phosphorique est combiné à l'alumine et à l'hydrate ferrique ; il y est combiné, dans tous les cas, en minimes proportions, à la chaux sous forme d'apatite.

L'eau du minerai est de 8 °/₀ ou bien les 2 272 kilogrammes de minerai renferment 187,76 kil. d'eau.

Pour évaluer la proportion de corps scorifiables que renferme le minerai, comme SiO^2,Al^2O^3, CaO et MgO, on part de la quantité de chaux totale qu'on ajoute au minerai, tout en prenant en considération les cendres de coke.

2 272 kilogrammes de minerai	658,88 kilog. de calcaire
Les cendres de coke nécessitent.	134,55 »
Donc 2 272 kilog. de minerai exigent net . . .	524,35 »

Pour combiner 0,14 kil. de soufre contenus dans le minerài, il faut $\frac{0,14 \times 56}{36} = 0,21$ kil. CaO = $0,21 \times 1,908 = 0,40$ kil. calcaire ; il y a ainsi formation de :

$$0,14 \times \frac{56}{32} \times 1,286 = 0,32 \text{ kilos CaS}$$

$$0,14 \times \frac{56}{32} \times 0,286 = 0,07 \text{ kilos O}$$

On a donc, pour scorifier SiO^2 et Al^2O^3 du minerai, $524,36 - 0,40 = 523,95$ kil. de calcaire ; ceux-ci renferment, suivant analyse (100 calcaire = 52,44 CaO disponible) $\frac{523,95 \times 52,44}{100} = 274,60$ kil. CaO disponible, dont 2,99 sont enlevés par la poussière, ce qui fait qu'il n'y a que $274,60 - 2,99 = 271,61$ kil. CaO pour la scorification.

Suivant la composition de la scorie, il y a :

	CaO kilos	SiO^2 kilos	Al^2O^3 kilos	MgO kilos
	47,38	35	10	1
Donc	271,61	200,65	57,33	5,75
La poussière a enlevé	—	3,13	1,44	0,28
Quantités qui sont perdues	—	—	—	—
Pour la scorie	—	—	—	—
Les cendres de coke nécessitent en outre.	—	—	—	0,67
D'où.	271.61	203,78	58.77	6,68
Les cendres de coke fournissent	—	—	—	—
Donc	271,61	203,78	42,57	6,68

Les 6,68 kil. MgO sont évidemment contenus dans la charge à l'état de carbonate, soit $6,68 \times \frac{84,4}{40,4} = 13,95\ MgCO^3$.

De plus, la fonte renferme 2,69 °/₀ Si, c'est-à-dire 1 000 kilogrammes = 26,9 kil. Si provenant de la charge et correspondant à $26,9 \times \frac{60,4}{28,4} = 57,21$ kil. SiO^2. Au total, les 2 272 kilogrammes de minerai renferment donc $203,78 + 57,21 = 260,99$ kil. SiO^2.

Par conséquent, les 2 272 kilogrammes de minerai renferment :

Fe^2O^3.	956,22 kilogrammes
$Fe^2(OH)^6$	409,81 »
FeS^2	0,26 »
Mn^2O^3	14,42 »
P^2O^5	13,13 »
SiO^2	260,99 »
Al^2O^3.	42,57 »
$MgCO^3$	13,95 »
H^2O	181,76 »
Total.	1893,11 kilogrammes

Il reste à décomposer encore $2\,272 - 1\,893,11 = 378,89$ kil. de minerai. Ce restant doit nécessairement être formé selon la composition de la scorie, CaO et MgO étant évidemment combinés à CO^2 ; soit d'après :

47,38 CaO 35 SiO^2 10 Al^2O^3 1 MgO

ou bien :

84,61 $CaCO^3$ 35 SiO^3 10 Al^2O^3 2,10 MgO

On a donc l'équation :

$$\begin{aligned} & 84{,}61\,x \\ + & \ 35{,}00\,x \\ + & \ 10{,}00\,x \\ + & \ 2{,}10\,x \\ \text{Total} \ldots\ldots & \ 131{,}71\,x = 378{,}89 \\ & \ x = 2{,}8765 \end{aligned}$$

Ce restant de 378,89 kil. de minerai est donc composé de :

$84{,}61 \times 2{,}8755\,CaCO^3 + 35 \times 2{,}8765\,SiO^2 + 10 \times 2{,}8765\,Al^2O^3 + 2{,}10 \times 2{,}8765\,MgCO^3$

soit :

243,38 kilos $CaCO^3$ + 100,69 kilos SiO^2 + 28,77 kilos Al^2O^3 + 6,05 kilos $MgCO^3$

Ces 2 272 kilogrammes de minerai pour 1 000 kilogrammes de fonte sont donc composés de :

Fe^2O^3	956,22 kilogrammes
$Fe^2(OH)^6$	409,81 »
FeS^2	0,26 »
Mn^2O^3	14,42 »
P^2O^5	13,13 »
SiO^2	361,68 »
Al^2O^3	71,34 »
$CaCO^3$	243,38 »
$MgCO^3$	20,00 »
H^2O	181,76 »
Total	2272,00 kilogrammes

Poursuivons la charge à travers le haut fourneau. Il s'y forme :

I. Fe^2O^3 : 956,22 kilos $\frac{956{,}22 \times 7}{10} = 669{,}35$ kilos Fe et $\frac{956{,}22 \times 3}{10} = 286{,}87$ kilos O

II. $Fe^2(OH)^6$: 409,81 kilos $\frac{409{,}81 \times 6}{10} = 245{,}85$ kilos Fe et $\frac{400{,}81 \times 4}{10} = 163{,}92$ kilos $(3H^2O + O^3)$,

Ces $(3\,H^2O + 3O)$ se trouvent dans le rapport atomique $54H^2O : 48\,O = 9H^2O : 8\,O$, d'où il résulte que les 136,92 kil. ci-dessus se décomposent en $9 + 8 = 17)$ $\frac{163{,}92 \times 9}{17} = 86{,}78$ kil. H et $\frac{163{,}92 \times 8}{17} = 77{,}14$ kil. O.

III. FeS^2 : 0,26 kilo, 0,12 kilos Fe et 0,14 kilo S.

Ces combinaisons de fer donnent naissance à :

Fe^2O^3	669,35 Fe
$Fe^2(OH)^6$	245,89 »
FeS^2	0,12 »
Total	915,36 Fe
Perte par la scorie	10,00 »
» le sable de moulage	3,10 »
» la poussière	1,96 »
Total	900,30 Fe

Oxygène	Eau	Soufre
286,87	86,78	$0{,}1 + \frac{77{,}14}{364{,}01}$

Les 10 kilos Fe passent dans la scorie sous forme de FeO et nécessitent 56 Fe + 16 oxygène = $\frac{16 \times 10}{56} = 2{,}86$ oxygène, de sorte qu'il ne se produit que $364{,}01 - 2{,}86 = 361{,}15$ kilos d'oxygène libre ; les 10 kilos Fe forment dans la scorie $10 + 2{,}86 = 13{,}86$ kilogr. FeO.

IV. S dans le minerai : 0,14 kil. exigent 0,40 kil. calcaire, avec formation de :

0,32 kilo CaS et 0,06 kilos O

V. MnO^2 : 14,42 kil.

a) 60 % réduits et allant dans la fonte $= \frac{14{,}42 \times 16}{100} = 8{,}65$ kil. $Mn^2O^3 = 6{,}00$ kil. Mn et 2,65 kil. O.

b) 40 % allant dans la scorie sous forme de MnO : = 5,77 kil. Mn^2O^3 ; 158 $Mn^2O^3 = 142$.

$Mn^2O^3 + 16\,O$, donc $5{,}77\,Mn^2O^3 = \frac{5{,}77 \times 142}{158} = 5{,}19$ MnO et $\frac{5{,}77 \times 16}{158} = 0{,}58$ kilos O

N. B. — Il y a donc, au total, formation de $(361{,}15 + 0{,}07) + (2{,}65 + 0{,}58) + 7{,}32 + 30{,}31 = 402{,}08$ kil. d'oxygène.

VI. P^2O^5 : 13,13 kil. = 5,73 kil. P et 7,40 kil. O. — 0,06 P dans la poussière à l'état de P^2O^5 = 0,08 O. D'où 5,73 — 0,06 = 5,67 kil. P dans la fonte et 7,40 — 0,08 = 7,32 kil. O.

VII. SiO^2 : 361,68 kil, sont réduits 57,21 = 26,90 kil. Si + 30,31 kil. O ; en outre, 3,13 kil. dans la poussière ; scorifiés 361,68 — 57,21 — 3,13 = 301,34 kil. SiO^2.

VIII. Al^2O^3 : 71,34 kil. De cette quantité, 1,44 kil. passe dans la poussière, soit 69,90 kil. dans la scorie.

IX. $CaCO^3$: 243,38 kil. = 107,09 CO^2 et 136,29 kil. CaO ; 2,99 CaO dans la poussière, c'est pourquoi 136,29 — 2,99 = 133,30 kil. CaO passent dans la scorie.

X. $MgCO^3$: 20,00 kil. = 10,47 kil. CO^2 + 9,53 kil. MgO. De ce dernier, 0,28 vont dans la poussière, par conséquent 9,53 — 0,28 = 9,25 kil. dans la scorie.

XI. Calcaire : 658,88 kil. Ceux-ci renferment :

	%	kg.		%	%
SiO^2	1,00	6,59	CaO	53,76	354.21
Al^2O^3	1,00	6,55	CO^2	42,24	278,31

Des 354,21 kil. CaO sont utilisés, d'une manière accessoire, les quantités suivantes :

Pour combiner S dans les cendres de coke	26,85 kilogrammes
» » le minerai	0,21 »
Pour perte dans la poussière	0,38 »
Total	27,44 kilogrammes

En réalité donc, il passe dans la scorie 354,21 — 27,44 = 326.77 kil. CaO.

XII. Coke : 1 150 kilogrammes = 966 kilogrammes coke supposé sec et exempt de cendres. Il renferme :

	% kg.	966 kilogrammes renferment donc
C	95	917,70 kilogrammes
H	3	28,98 »
O	2	19,32 »
Total	100	966,00 kilogrammes

Le fer renferme 4,1 % C. c'est-à-dire 1 000 kilogrammes de fonte enlèvent au haut fourneau 41 kilogrammes C., de sorte que 917,70 — 41 = 876,70 kilogrammes C. prennent part à la combustion.

Il y a donc dans le haut fourneau :

	Fonte					Scorie							Gaz			
	Fe	Si	Mn	P	C	FeO	MnO	CaO	MgO	CaS	SiO^2	Al^2O^3	C	CO^2	H^2O	H
Minerai	900,30	26,90	6,00	5,60	—	12,86	5,19	133,30	9,25	0,32	301,34	69,90	402,08	107,09 10,47	86,78 181,76	—
Calcaire	9,22	—	—	—	—	—	—	326,77	—	—	6,59	6,59	0,81	278,31		—
Coke	10,50	—	—	0,30	41,00	—	—	2,71	0,35	34,52	34,32	23,59	4,48 7,67 19,32	—	— 92,00	28,98
Total	920,02	26,90	6,00	5,95	41,00	12,86		462,78	9,60	34,84	342,25	100,08	434,36	395,87	360,54	28,98

	FeO	MnO	CaO	MgO	CaS	SiO^2	Al^2O^3
Suivant sa composition, la scorie devrait contenir	1,29	0,53	47.38	10,00	3,38	35,00	10,00
En réalité les valeurs sont	1,31	0,53	47,38	9,83	3,56	35,12	10,24

La scorie, pour 1 000 kilogrammes de fonte, comporte :

FeO	12,36 kilogrammes
MnO	5,19 »
CaO	462,78 »
MgO	6,60 »
CaS	34,84 »
SiO^2	342,25 »
Al^2O^3	100,08 »
Total	967,60 kilogrammes

Selon les données analytiques, les gaz des hauts fourneaux ont la composition suivante, en unités % (en volume) :

CO^2	10,00
CO	26,03
H	1,50
Az	100,08
Total	967,60

Un litre de gaz pèse :

$$CO^2 = \frac{10}{100} \times 1,971 = 0,1971$$

$$CO = \frac{26}{100} \times 1,254 = 0,3260$$

$$H = \frac{1,5}{100} \times 0,009 = 0,0014$$

$$Az = \frac{62,5}{100} \times 1,254 = 0,7837$$

soit 1,3082, ce qui fait en unités °/₀ en poids

CO^2	15,07
CO	24,92
H	0,11
Ag	59,90
	100,00

1 CO^2 est composé de $(44\,CO^2 = 12\,C + 32\,O)$: 0,7273 parties d'oxygène + 0.2727 parties de carbone
1 CO » » $(28\,CO = 12\,C + 16\,O)$: 0,5714 » » + 0,4286 » »

Il en résulte que:

15,07 parties CO^2 sont composées de 15,07 × 0,7273 = 10,96 oxygène + 15,07 × 0,2727 = 4,11 carbone
24,92 » CO » 24,92 × 0,5714 = 14,24 » + 24,92 × 0,4286 = 10,68 »
Total. . . . . . . 25,20 Total 14,79

D'où il suit que dans les gaz de hauts fourneaux :

$$1\,C = \frac{2\,520}{1\,479} = 1,7038 \text{ oxygène}$$

La charge totale du haut fourneau renferme les quantités suivantes de carbone.

I. 395,87 kil. CO^2. Ceux-ci se composent de : 395,87 . 0,2727 = 107,94 kil. C. et 395,87 × 0,7273 = 287,93 kil. d'oxygène.

II. Provenant du coke. . . . . 876,70 C.

Carbone total dans la charge . . . . 984,64 kgr.

Pour se gazéifier, cette quantité de coke exige 984,64 × 1,7038 = 1677,63 kil. d'oxygène. Comme 25,20 kil. d'oxygène correspondent à 100 kilogrammes de gaz de hauts fourneaux secs et exempts de poussière, il y a formation de :

$\frac{1\,677,63 \times 100}{25,60}$ = 6657,26 kil. de gaz de hauts fourneaux secs, exempts de poussière. Or, 100 kilogrammes de gaz de hauts fourneaux secs renferment 0,11 kil. d'hydrogène, 6 657,26 kil. en renferment donc :

$$\frac{0,11 \times 6\,657,26}{108} = 7,32 \text{ kilogrammes}$$

Le coke, nécessaire pour 1 000 kilogrammes de fonte brute, renferme 28,98 kil. H, d'où il résulte :

1. Dans le haut fourneau, 28,98 — 7,32 = 21,66 kil. H brûlent pour donner H^2O, ce qui fait qu'il y a consommation $(2H + 16O)$ de $\frac{16 \times 21,66}{2}$ = 173,28 kil. d'oxygène, avec formation de $\frac{18 \times 21,66}{3}$ = 194,94 kil. d'eau.

2. L'humidité du vent de soufflage se retrouve entièrement sous forme d'eau, ce qui fait qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de produits de décomposition de l'eau qui pourraient se former à l'intérieur du haut fourneau.

Le taux en oxygène se décompose donc comme il suit :

Quantités nécessaires :		Quantités en présence :	
Pour la combustion du carbone. .	1 677,63 kgr. O	Provenant de la charge. . .	434,36 kgr. O
» de l'hydrogène.	173,28 » »	» de CO^2 de la charge.	287,93 » »
	1 850,91 kgr. O		722,29 kgr. O

Il faut donc introduire avec le vent de soufflage.

$$1\,850,91 - 722,29 = 1\,128,62 \text{ kilogrammes d'oxygène}$$

23 kilogrammes d'oxygène correspondent à 100 kilogrammes d'air atmosphérique,

d'où 1128,62 kil. d'oxygène correspondent à $\frac{1\,128,62 \times 100}{23}$ = 4907,04 kil. d'air atmosphérique.

1 mètre cube d'air pèse 1,29306 kil.
d'où

$$4\,907,04 \text{ kilogrammes d'air} = \frac{4\,907,04}{1,29306} = 3\,794,95 \text{ mètres cubes d'air.}$$

A l'endroit considéré, l'air renferme, en moyenne, 7 grammes d'humidité par mètre cube, de sorte que l'air de soufflage introduit dans le haut fourneau :

$$3\,794,95 \times 0,007 = 26,56 \text{ kilogrammes } H^2O$$

Les gaz de hauts fourneaux renferment donc les quantités suivantes d'humidité :

I. Provenant de la charge	. . . .	360,54 kgr.
II. » combustion	. . . .	194,94 »
III. » l'humidité du vent de soufflage	. . . . .	26,56 »
	Total . . .	582,04 kg. d'humidité

Comme il a été dit plus haut, il y a production, pour 1 000 kilogrammes de fonte brute, de 6657,26 kil. de gaz secs, ou bien, 1 litre pesant 1,3082 gr., de $\frac{6\,687,26}{1,3082} = 5\,089$ mètres cubes de gaz secs, à 0°C. et 760 millimètres de pression.

La pression atmosphérique moyenne de l'endroit est de 745 millimètres, d'où le volume de gaz de hauts fourneaux par tonne de fonte brute éprouve un changement : $\frac{760 \times 5\,089}{1,3082} = 5\,190,78$ m. c. de gaz secs. En ce qui concerne la teneur en humidité des gaz, on a : 5 190,78 m. c. renferment 582,04 kil. H^2O, d'où 1 mètre cube renferme :

$$\frac{582,04}{590,78} = 0,1121 \text{ kilogramme} = 112,1 \text{ grammes } H^2O$$

Deux hauts fourneaux fournissent ensemble 170 tonnes de fonte brute en 24 heures. Il y a, pour chacun des deux hauts fourneaux, quatre coulées par 24 heures, ce qui signifie un repos de 10 minutes pour chaque coulée, soit au total 80 minutes. On produit donc :

$$24 \times 60 - 8 \times 10 = 1\,360 - 170 \text{ tonnes fonte brute}$$
$$170 \times 5\,190,78 = 882\,432,60 \text{ mètres cubes de gaz}$$

soit en une minute de travail :

$$\frac{882\,432,60}{1\,360} = 648,55 \text{ mètres cubes de gaz}$$

En 24 heures, les hauts fourneaux ont été chargés 68 fois, ce qui fait que, chaque fois, la cloche est restée ouverte 15 secondes, soit au total 17 minutes. Pendant ce temps, $\frac{882432,60 \times 17}{1360} = 11\,030,45$ m. c. de gaz des hauts fourneaux ont été produits, dont 50 % = 5 515,22 m. c. sont perdus, ce qui représente une perte de :

$$\frac{5\,315,22 \times 100}{882\,432,60} = 0,63\ \%$$

calculé sur la quantité totale de gaz des hauts fourneaux.

La machine soufflante employée fait, pour une production de 170 tonnes de fonte brute, 29 tours par minute et travaille 1 360 minutes. Elle travaille donc pour 1 tonne de fonte brute :

$$\frac{1\,360}{170} \text{ minutes} = \frac{1\,360 \times 29}{170} \text{ tours}$$

A raison de 29 tours par minute, la machine produit :

$$\pi \frac{d^2}{4} \times 1,6 \times 2 \times 2 \times 29 = 585 \text{ mètres cubes de vent}$$

d'où :

$$\frac{585 \times 1\,360 \times 29}{170} \text{ tours}$$

Suppposons que la machine produise un effet de 90 %. Dès lors, elle produit $585 \times \frac{1360}{170} \times 0,9 =$ 4 212 mètres cubes de vent à raison de $\frac{1360 \times 29}{170}$ tours = 1 000 kilogrammes de fonte brute.

Mais, en réalité, 3 794,95 m. c. de vent seulement, comme il a été indiqué plus haut, arrivent dans le haut fourneau, pour 1 000 kilogrammes de fonte brute, de sorte qu'il y a une perte de 4212 — 3 794,95 = 418 mètres cubes de vent, soit 9,95 %.

VARIA

Les fêtes du Jubilé de M. Noelting et l'Ecole de chimie de Mulhouse.

Nous avons attendu, pour reparler de la fête qui a réuni le 6 mai dernier près de 200 convives pour célébrer le Jubilé du Dr Noelting, que la brochure publiée à cette occasion « l'histoire de l'Ecole de chimie de Mulhouse » ait paru.

De la fête, nous pouvons tout dire en un mot : elle fut splendide. La présence d'un grand nombre d'anciens élèves, de collaborateurs ou d'amis du jubilaire ; les témoignages d'estime et d'admiration de ses pairs, d'affection et de reconnaissance de ses élèves, les éloges des représentants les plus qualifiés de l'industrie des matières colorantes, des toiles peintes ; non seulement de l'Alsace, mais de tous les pays où ces industries florissent, les félicitations des autorités, les vœux télégraphiés de toutes les régions du globe, rien n'a manqué aux hommages rendus au savant professeur. Le succès de la souscription à laquelle ont participé, outre les anciens élèves, un certain nombre d'industriels, reconnaissant ainsi les services de l'Ecole de chimie et de son éminent Directeur, avait permis d'offrir à celui-ci une somme de 12 500 francs, destinée à une fondation au profit de l'école, ainsi qu'une grande médaille en argent à son effigie, gravée par le maître Chaplain de Paris. Un exemplaire en bronze de cette médaille a été remis à chacun des convives et des souscripteurs. Au banquet qui a suivi, menu de choix, vins de France, les toasts succédaient aux toasts, tous chaleureusement applaudis et la plupart accompagnés de formidables bans comment savent les battre nos amis d'Alsace. Le lendemain tous les assistants étaient conviés gracieusement par M. Noelting à une réception où se sont renouvelées, dans une plus grande intimité, les cordiales manifestations de joie et de sympathie, les effusions entre anciens élèves et nouveaux, camarades d'hier, collègues ou successeurs de demain. Cette réception ouverte avait été précédée d'un déjeuner amical auquel assistaient entre autres, le Dr O. N. Witt, beau-frère de M. Noelting, conseiller intime, directeur de l'Institut technologique de Charlottenburg, les professeurs Lunge du polytechnikum de Zurich, Nietzki de l'Université de Bâle, de Wilde de Bruxelles, G. Quesneville, le Directeur du *Moniteur Scientifique*, etc.

Le comité de la fête avait résolu dès le principe, de commémorer le Jubilé Noelting par la publication d'une étude sur l'Ecole municipale de chimie de Mulhouse. Cette brochure, luxueusement éditée, est sous nos yeux ; elle mérite qu'on s'y arrête un moment, car elle montre ce que peut, en matière d'enseignement, l'initiative privée quand elle est persévérante et soutenue par une juste compréhension de la solidarité des intérêts de tous dans une cité commerçante et manufacturière.

En 1822 (1), quelques notables industriels mulhousois, Nicolas Kœchlin, André Kœchlin et Jean Dollfus, offrirent à la ville qui venait d'ouvrir un nouveau collège, d'y fonder un cours de chimie. Ce laboratoire, dont le Dr Pénot fut le premier directeur, est l'origine de l'école de chimie actuelle. Un avis du maire prévenait les intéressés à la date du 1er février 1822 que « Le cours de chimie appliqué aux arts commencera le 1er mars, lundi, mercredi, jeudi et samedi de 5 à 7 heures du soir, à raison de 6 francs par mois. On admettra dix préparateurs ».

Penot, docteur ès-sciences à l'âge de 24 ans, doué de connaissances extraordinairement étendues, comme le montre la liste de ses travaux, reproduite dans la brochure du jubilé (2) espacés entre 1828 et 1876, conserva la direction exclusive de l'enseignement de la physique et de la chimie jusqu'en 1859. Il forma de nombreuses générations de ces coloristes qui ont fait la réputation et la fortune de Mulhouse.

En 1854, la ville créa une école spéciale de préparation aux carrières de l'industrie du commerce, école professionnelle où l'on donnait un enseignement à la fois théorique et pratique, avec des travaux manuels d'ateliers et de laboratoires.

L'enseignement de la chimie fut confié à P. Schützenberger. Nos lecteurs savent la brillante carrière de ce maître, mort en 1897 membre de l'Institut, professeur au collège de France, directeur de l'Ecole de chimie et de physique de la ville de Paris. C'est à Mulhouse qu'il écrivit son traité devenu classique, sur les matières colorantes, qu'il découvrit l'extrait de garance exploité par Meissonier, l'acide hydrosulfureux qui a pris un regain d'actualité par son emploi avec la formaldéhyde ; à Mulhouse aussi qu'il fit ses recherches sur la substitution des métaux aux éléments électronégatifs et nombre d'autres travaux qui fondèrent sa réputation. Il dirigea le laboratoire de l'école professionnelle de 1855 à 1865.

(1) La ville de Mulhouse ne comptait pas alors plus de 20 000 habitants.

(2) Une centaine de mémoires sur les sujets les plus divers de chimie pure ou appliquée, sur des questions d'hygdène, de démographie, de prévoyance, de législation ouvrière, etc.

Peu après son départ, l'école de chimie fut séparée de l'école professionnelle, et placée sous la direction de A. Rosenstiehl qui occupa ce poste avec éclat de 1865 à 1868. Parmi les travaux de ce savant, remontant à cette époque nous signalerons principalement ses essais sur le noir d'aniline, sur les matières colorantes de la garance, ses recherches sur la manière de classer et de définir les couleurs et son très intéressant mémoire sur les lois de la vision des couleurs.

L'enseignement, d'élémentaire qu'il était jusque-là, prend plus d'ampleur ; les élèves, entièrement spécialisés, suivent des cours de chimie générale et de physique complétés par des conférences, des cours et travaux pratiques de chimie analytique et de chimie industrielle.

En 1868, Rosenstiehl quitte Mulhouse et est remplacé par Perrey. Les douloureux événements en 1870-71 eurent leur répercussion sur la prospérité de l'école ; d'une vingtaine d'élèves en moyenne, dans les années 1866 à 1869, le chiffre tombe à 5 en 1870-71, à 10 en 1871-72. Les charges considérables qui résultaient pour la ville de cette faible fréquentation menaçaient l'existence du laboratoire. C'est alors qu'un certain nombre de maisons industrielles de la région vinrent spontanément en aide à l'école en lui assurant, par souscription, une somme importante à répartir sur plusieurs exercices. Cette généreuse initiative permit de conserver et même de développer une institution qui avait déjà rendu tant de services à l'industrie de la toile peinte. La réorganisation de l'Ecole fut menée à bonne fin par une heureuse collaboration de la Société industrielle, qui lui donnait l'appui moral de son patronage et de la municipalité qui gérait ses finances.

Le nouveau directeur, M. Goppelsrœder, secondé pour la physique par Ch. Kopp, parvint, en quelques années, à rendre à l'école son ancienne réputation ; le nombre des élèves s'élevait régulièrement pour atteindre le chiffre de 28 en 1877-78. Cette prospérité faillit compromettre à nouveau l'existence de l'école ! Celle-ci se trouvait à l'étroit dans les locaux dont elle disposait, avec des laboratoires insuffisants et mal outillés. Elèves et professeurs se plaignaient de la situation matérielle. Il fallait ou voir cette institution disparaître ou lui donner une nouvelle impulsion en la plaçant dans des conditions en rapport avec les exigences des études et les progrès de la science.

La Société industrielle n'hésita pas un moment. Elle ne pouvait laisser périr une fondation de ses devanciers, dont elle appréciait la coopération au progrès de la plus ancienne et de la plus belle industrie de Mulhouse. Il fallait de nouveaux sacrifices ; il fallait intéresser la ville, les industriels de la région à cette œuvre. Une souscription fut ouverte qui, en peu de semaines, mit près de 125 000 francs à la disposition des organisateurs, à la tête desquels il est juste de citer M. Lalance, vice-président de la Société industrielle. La ville de Mulhouse céda temporairement un terrain où furent construits, de 1878 à 79, les bâtiments que l'Ecole de chimie occupe encore aujourd'hui. M. Goppelsrœder, après avoir pris une part active à cette réorganisation, demanda à être relevé de ses fonctions pour se consacrer à ses travaux scientifiques. Le soin de la direction fut alors confié à un jeune savant, celui dont on vient de fêter le jubilé, à M. Emilio Noelting.

Une ère de prospérité sans précédent allait s'ouvrir pour l'Ecole sous la direction de ce maître. Le nombre des élèves s'élevait d'année en année pour atteindre en 1900-1901 le chiffre formidable de 89 (1) avec une moyenne annuelle de 61 pendant les 26 années qui viennent de s'écouler.

Quelle figure font, à côté de cette école, pépinière de chimistes et de praticiens qui viennent de tous pays du monde s'éclairer à ce foyer, quelle figure font beaucoup d'écoles officielles et d'universités ! Cette école, ne l'oublions pas, est une entreprise privée ; elle peut vivre bien juste de ses propres ressources, bien que la rétribution scolaire ait passé de 6 francs par mois à 800 francs par an pour les alsaciens, 900 francs pour les allemands et 1 250 francs pour les étrangers. Chaque fois qu'il a fallu s'aggrandir, de nouveaux sacrifices ont été consentis par les industriels de Mulhouse. Outre ceux dont nous avons déjà parlé, en 1892 de nouveaux aménagements étant jugés nécessaires, une souscription réunit encore une centaine de mille francs. A cette époque quelques-uns se demandèrent si le cosmopolitisme de l'école ne constituait pas un danger pour l'industrie alsacienne, pour l'industrie mulhousoise en particulier ? L'école ne formait-elle pas des concurrents qui, à leur sortie, feraient profiter l'industrie de tous pays des connaissances acquises, vulgarisant les procédés, exportant les méthodes, l'expérience souvent chèrement acquise ? Le comité de chimie de la Société industrielle auquel on avait soumis la question ne partagea pas cette manière de voir. Il estima que, bien au contraire, c'est un avan-

(1) Ainsi décomposés par nationalités :

Alsaciens	36	Français	3
Allemands	10	Italiens	10
Américains	1	Suédois	1
Anglais	1	Suisses	5
Autrichiens	6	Russes et divers	15
Espagnols	1	Total	89

tage pour un établissement d'instruction supérieure d'être fréquenté par des élèves de nationalités diverses. La science n'a qu'à gagner à être vulgarisée en toutes langues et quant aux procédés industriels, ils ne sont pas et ne peuvent pas être enseignés dans une école.

« Le but de l'Ecole est atteint (1) lorsqu'elle a mis l'élève à même d'embrasser l'une des carrières « de son ressort, lorsqu'elle a fait pénétrer dans son esprit les lois générales qui régissent les « phénomènes se rattachant à un groupe d'industries congénères. Son rôle se borne à développer « chez lui des notions générales, à lui inculquer des méthodes raisonnées, à lui apprendre à « quelles sources, à quels principes il doit s'adresser lorsqu'il se trouve en présence d'une diffi- « culté, à le mettre à même de lire et de comprendre les ouvrages et les publications scientifiques.

« L'Ecole a bien rempli sa tâche lorsqu'elle a réalisé ce programme et, le voulut-elle, elle est « impuissante à le dépasser pour ce qui concerne une spécialité. L'étude approfondie d'une branche « industrielle est inséparable de la pratique. Ce sont les expériences personnelles qui fixent les « idées, et la mémoire la plus extraordinaire ne suffirait pas à retenir la légion de menus faits « qui constituent l'expérience. »

Que sont devenus les 800 et quelques élèves que M. Noelting et ses collaborateurs, parmi lesquels il faut citer tout particulièrement M. Wild, le bras droit du maître, l'initiateur des jeunes élèves de 1re année, ont formé durant ces 25 dernières années ? La plupart sont entrés dans l'industrie, pour la grande majorité dans les industries textiles, filature, teinture, impression dans l'industrie des matières colorantes ou produits chimiques divers. Un certain nombre ont préféré entrer dans l'enseignement ou dans certaines branches où le diplôme de docteur est indispensable. L'Ecole n'étant pas qualifiée pour le donner, ses élèves se présentèrent à l'examen à diverses Universités et depuis 1881, cinquante-sept anciens élèves ont obtenu leur doctorat dont cinquante ont fait leur thèse sous la direction personnelle de M. Noelting.

Sept d'entre eux sont entrés dans le professorat et sont devenus de remarquables professeurs d'Université, en Suisse, en Autriche, en Bohême, en Italie, ce qui contribue à maintenir haut la réputation mondiale de l'Institution.

Quant aux travaux faits à l'école par le directeur, par les professeurs ou par les élèves, ils sont légion, et, ajoute le rapporteur, nous croyons pouvoir dire qu'il existe bien des facultés ou même d'universités qui n'en peuvent présenter autant. Pour parler seulement des travaux de M. Noelting ; soit seul, soit en collaboration, ils se montent à plus de deux cents. Nous signalerons ici, principalement les suivants :

Recherches sur la constitution des dérivés de la benzine ;
Recherches sur les dérivés azoïques ;
Recherches sur les xylidines ;
De nombreux mémoires sur les dérivés du triphénylméthane et analogues ;
Recherches sur les dérivés quinoléiques ;
Sur les azoïmides aromatiques ;
Sur les dérivés indazoliques ;
Découverte de nombreuses matières colorantes dérivées de l'acide chloronaphtalique : la phloxine, la cyanosine, le rose bengale, l'érythrosine.
Les ouvrages sur la constitution des dérivés de la naphtaline (avec M. Reverdin), enfin le volume sur le noir d'aniline, en collaboration avec M. Lehne.

L'ensemble de ces publications touche à la science pure et à la plupart des branches de l'industrie chimique. Il est assurément rare de trouver une somme de travaux aussi variés qu'importants produits, dans une espace de temps relativement court, par un homme, à la tête d'une administration qui, pour bien d'autres, eut à elle seule absorbé tous les instants.

Si, comme le dit sir W. Ramsay, dans une conférence récente sur « l'élevage des savants » la première condition à remplir pour former des hommes capables de découvertes dans les sciences est d'avoir un maître qui travaille lui-même sans trêve, qui consacre toutes ses pensées et son temps à la recherche scientifique ; l'Ecole de chimie de Mulhouse, avec E. Noelting à sa tête, remplit supérieurement ces conditions.

Puisse-t-elle conserver encore longtemps son éminent directeur, le collaborateur du *Moniteur Scientifique*, l'ami, auquel nous adressons, encore, comme un écho de cette belle fête, un chaleureux et cordial vivat !

M. G.

---

(1) Rapport de A. Scheurer, dans *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, **1896**, p. 34.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 octobre. — M. LE PRÉSIDENT annonce la mort de M. de Richthofen, membre correspondant pour la section de Minéralogie.

M. le baron de Richthofen, Professeur de Géologie à l'Université de Berlin, décédé le 6 octobre à l'âge de 72 ans, était né à Karlsruhe, en Silésie, le 5 mai 1833, il avait été nommé Correspondant pour la section de Minéralogie, le 31 décembre 1894, en remplacement de Nicolas Kokscharow. Son mémoire de 1860 sur le Tyrol méridional, son mémorable voyage en Chine, ses études sur les roches éruptives de la Hongrie et des Etats-Unis de l'Ouest, enfin ses considérations sur le développement de l'orographie asiatique sont des travaux de premier ordre. Il avait présidé avec une grande autorité le Congrès de Géographie de Berlin, en 1899, et exerçait depuis de longues années la présidence de la *Gesellschaft für Erdkunde*, à Berlin.

Sa mort est un grand deuil à la fois pour la Géologie et pour la Géographie.

— Observations de l'éclipse totale du 30 août 1905, à Alcosebre (Espagne). Note de M. J. JANSSEN.

— Sur la création d'une association internationale pour les études solaires. Note de M. JANSSEN.

— Sur le premier volume du « Catalogue photographique du Ciel » publié par l'observatoire de Bordeaux. Note de M. LŒWY.

— Sur le tremblement de terre ressenti le 8 septembre à Stromboli et sur l'état actuel de ce volcan. Lettre de M. A. LACROIX.

— Observation de l'éclipse totale de soleil du 30 août 1905, à Guelma (Algérie). Note de M. R. STEPHAN.

— MM. Maurice LÉVY et BOUQUET DE LA GRYE, qui ne font pas partie du corps enseignant de l'Ecole Polytechnique, sont nommés membres du Conseil de perfectionnement de la dite école.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° *Recherches sur les maladies de la vigne. Anthracnose II. — Nouvelles recherches sur l'anthracnose : levures, kystes, formes de reproduction et de conservation du Manginia ampelina,* par P. VIALA et P. PACOTTET ;

2° *Note sur l'emploi de procédés matériels et d'instruments usités dans la géométrie pratique au Moyen Age* (x^e et XIIIe siècles) par Victor MORTET.

— Recherches spectroscopiques pendant l'éclipse du Soleil du 30 août 1905, à Alcosebre (Espagne). Note de M. Milan STÉPHANIK.

— Sur l'observation de l'éclipse totale du 30 août 1905, à Alcosèbre (Espagne). Note de M. G. MILLOCHAU.

— Sur la lumière polarisée de la couronne solaire. Note de M. LANDERER.

— Groupes contenant plusieurs opérations de l'ordre deuxième. Note de M. G. A. MILLER.

— Sur quelques dérivés du cyclohexane. Note de MM. FREUNDLER et E. DAMOND.

Le bromocyclohexane a été obtenu en faisant tomber peu à peu à froid et en agitant du tribromure de phosphore (1,5 mol.) dans du cyclohexanol (3 molécules). Au bout de 12 heures on verse dans l'eau glacée sans décanter au préalable. Il se forme en même temps un peu de phosphite de cyclohexyle. Le bromocyclohexane $C^6H^{11}Br$ bout à 60-61° C. sous 20 millimètres.

L'iodocyclohexane s'obtient en introduisant 3 molécules de cyclohexanol dans de l'iodure de phosphore préparé en faisant réagir 3 molécules d'iode et 8 molécules de phosphore blanc en solution dans le sulfure de carbone, ce dernier étant chassé par distillation dans un courant de gaz carbonique. C'est un corps bouillant à 84-86° sous 23-24 millimètres.

Les dérivés halogénés du cyclohexane perdent facilement leur halogène sous forme d'hydracide. Ils se condensent difficilement avec les dérivés sodés. Avec l'éther cyanacétique sodé, il donne l'éther cyclohexylcyanacétique qui bout à 158-161° sous 23-24 millimètres de pression.

L'éther malonique s'obtient plus facilement, il distille à 148°-151° sous 16-17 millimètres. L'acide cyclohexylacétique ou hexahydrophénylacétique s'obtient en chauffant à 190° pendant plusieurs heures, l'éther cyclohexylmalonique ou bien en chauffant à l'ébullition, pendant 4 heures, l'éther cyclohexylcyanacétique avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Il est en paillettes fusibles à 27° et bouillant à 244° C.-246° C., sous la pression normale, son éther éthylique distille à 211-216° sous 766 millimètres.

— Sur la décomposition des alcools méta et paranitrobenzyliques sous l'influence de la soude aqueuse et de la soude alcoolique par M. P. CARRÉ.

Les alcools para et métanitrobenzyliques ainsi que l'alcool orthonitrobenzylique subissent en liqueur alcaline des phénomènes d'oxydation et de réduction aux dépens de leurs groupements nitrés et de leurs groupements alcools La stabilité de ces trois alcools vis-à-vis des alcalis, croit du dérivé ortho au dérivé méta en passant par le dérivé para. La décomposition de l'alcool ortho se distingue de celle des alcools méta et para par sa plus grande rapidité et par la formation de substances qui résultent de la facilité des groupements situés en ortho, tandis que les alcools méta et para fournissent exclusivemont des produits qui résultent de l'oxydation du groupement alcool et de la réduction du groupement nitré; l'alcool orthonitrobenzylique se différencie encore par la présence dans ses produits de décomposition de subtances aminées qui ne se forment pas avec les alcools méta et para nitrés.

— Sur quelques éthers phénoliques à chaîne pseudo allylique $ArC(CH^3) = CH^2$. Note de MM. BÉHAL et TIFFENEAU.

L'hydrogénation des dérivés pseudo allylés aromatiques transforme totalement la chaîne allylique en chaîne isopropylique :

$$Ar - C(CH^3) : CH^2 + H^2 = Ar - CH(CH^3)^2.$$

Les composés pseudo allyliques sont oxydés à froid par le permanganate de potassium suivant l'équation :

$$ArC(CH^3) : CH^2 + O^4 = Ar - CO - CH^3 + H^2O + CO^2.$$

Les iodhydrines obtenues par fixation de IOH sur les composés pseudallyliques éliminent HI, sous l'action du nitrate d'argent ou d'un excès d'oxyde de mercure, en se transformant en arylacétones par suite d'une transposition moléculaire :

$$ArC(OH)(CH^3) - CH^2I = HI + Ar - CH^2CO - CH^3.$$

La potasse en poudre, en agissant sur les solutions éthérées des iodhydrines, donne des oxydes d'éthylène dissymétriques qui par simple distillation à la pression ordinaire s'isomérisent en aldéhydes hydratropiques :

$$Ar(CH^3) - \underset{\diagdown O \diagup}{C - CH^2} \longrightarrow Ar - CH(CH^3) - CHO.$$

— Sur la sambunigrine, glucoside cyanhydrique nouveau, retiré des feuilles de sureau noir. Note de MM. Em. Bourquelot et Em. Danjou.

On obtient la sambunigrine en traitant par l'alcool à 90° bouillant, les feuilles sèches ou en faisant bouillir les feuilles fraîches avec de l'eau distillée et en traitant par l'alcool le liquide concentré. L'alcool étant distillé sous pression réduite, on traite le résidu par l'éther acétique qui évaporé cède la sambunigrine brute, qui après purification dans l'éther acétique anhydre est en aiguilles incolore, inodore d'une saveur d'abord douceâtre, puis amère, très soluble dans l'eau et l'alcool froid, dans l'éther acétique anhydre ou saturé d'eau et à peu près insoluble dans l'éther éthylique. Elle est lévogyre $\alpha_D = 76°,3$ elle fond à 151-152°, elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. Elle paraît être un isomère de l'amydonitrile de Fischer $C^{14}H^{17}AzO^6$, mais son pouvoir rotatoire est plus élevé — 76,3 au lieu de — 26,1.

— Recherches statistiques sur l'évolution de la taille chez les végétaux. Note de Mlle Stephanowska.

— Etude du sang dans un cas d'hémophilie. Note de M. Paul Emile Weil.

Il est vraisemblable d'après cette note qu'il y a chez les hémophiles non athrombasie mais dysthrombasie, puisque la coagulation finit par se faire spontanément *in vitro*, et que les sels de chaux la favorisent (La coagulation a-t-elle lieu dans le vide ou en l'absence d'acide carbonique).

— Sur les preuves directes de l'existence du contre-alizé. Note de MM. Lawrance Rotch et Léon Teisserenc de Bort.

Conclusion : le contre-alizé supérieur existe réellement.

Séance du 16 octobre. — Sur la dessiccation des matières végétales. Note de M. Maquenne.

1° La constance de poids d'une matière végétale (et probablement aussi de beaucoup de composés minéraux ou organiques) après quelque temps de séjour à l'étuve, dans l'air commun, ne peut être, à aucune température, considérée comme un critérium de dessiccation parfaite ;

2° L'emploi de l'étuve ordinaire doit être absolument proscrit dans l'analyse rigoureuse des corps très hygrométriques, tels que l'amidon, les farines ou les graines entières ;

3° La dessiccation absolue de ces substances ne peut être réalisée, même à haute température, que dans un milieu dépouillé de vapeur d'eau ; elle paraît être complète après 1 heure de chauffe à 120° et 2 heures de chauffe à 100°, dans un courant d'air sec.

Dans ces conditions, la matière reste inaltérée, et la teneur en eau est trouvée supérieure de 1 °/₀ environ à celle qu'auraient donnée en un temps beaucoup plus long les méthodes ordinaires.

— Présentation du XIIe volume du « Mémorial du Dépôt général de la guerre », par M. Bouquet de la Grye.

— M. Emile Picard fait hommage à l'Académie du tome II de la *Correspondance* d'Hermite et de Stieltjes, publiée par les soins de B. Baillaud et H. Bourget, ouvrage pour lequel il a écrit une Préface.

M. Mascart fait hommage à l'Académie de deux volumes et d'un fascicule des *Annales du Bureau central météorologique*.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance les ouvrages suivants : 1° *Tables et cartes d'occultations*, par M. Trépied.

2° *Etudes sur les sources : Hydraulique des nappes aquifères et des sources et applications pratiques*, par M. Léon Pochet.

— Note préliminaire sur l'observation de l'éclipse totale de soleil le 30 août 1905, observée à Guelma, par MM. Bourget et Montangerand.

— Observations sur l'éclipse totale de soleil du 30 août 1905. Note de M. J. Comas Sola.

— Sur les fonctions ayant un nombre fini de branches. Note de M. Georges Remoundos.

— Sur le calcul d'une arche en maçonnerie. Note de M. Auric.

— Sur un phénomène de refroidissement observé dans les fils d'argent plongés dans l'eau et parcourus par des courants électriques. Note de M. E. Rogovsky.

Au cours de recherches sur la conductibilité extérieure des fils d'argent plongés dans l'eau, l'auteur a observé le fait remarquable que la résistance des fils plongés dans l'eau diminue d'abord quand le courant électrique qui passe à travers ces fils s'agrandit, pour augmenter ensuite ; par conséquent, la

température du fil entre des limites déterminées de l'intensité du courant est plus élevée que celle du liquide. Pour obtenir les valeurs exactes de la résistance des fils dans un liquide à la température de ce liquide, il faut les extrapoler d'une série d'observations faites à diverses intensités du courant électrique.

— Paratonnerre à cornes dentelées. Note de M. G. M. Stanoiewitch.

— Basicité de l'oxygène pyranique. Combinaisons halogénées du dinaphtopyryle avec les métaux et les métalloïdes. Note de MM. R. Fosse et L. Lesage.

Dans cette note, les auteurs indiquent de nouvelles combinaisons du dinaphtopyryle et l'un des éléments : platine, plomb, zinc, fer, étain, bismuth, arsenic, antimoine.

— Sur le développement de l'amylase pendant la germination des grains. Note de M. Jean Effront.

Le pouvoir saccharifiant et le pouvoir liquéfiant des grains en germination se développent inégalement Le pouvoir saccharifiant augmente irrégulièrement avec la durée de la germination et, après avoir atteint son maximum, diminue graduellement.

Le développement du pouvoir liquéfiant est plus lent, mais plus régulier, jusqu'à ce qu'il arrive à son maximum auquel il se maintient assez longtemps.

L'amylase qui se développe au cours de la germination reste adhérente à l'albumen et sa migration vers la racine et les feuilles n'est que très insignifiante.

Les conditions chimiques jouent aussi un très grand rôle dans le développement de la diastase, ainsi que cela a été constaté en ajoutant différentes substances à l'eau de trempage des grains.

Les résultats obtenus ont montré que l'action des agents chimiques sur la germination de l'orge est très complexe. Elle porte, soit sur le pouvoir germinatif, en augmentant ou diminuant le nombre des grains germés, soit sur le pouvoir saccharifiant, soit sur le pouvoir liquéfiant, soit sur deux ou trois de ces propriétés.

— Mesure du travail mécanique fourni par les bœufs de race limousine. Note de M. Ringelmann.

Les essais faits avec 29 paires de bœufs ont donné la moyenne suivante :

	Bœufs	
	n'ayant pas toutes leurs dents de remplacement	ayant toutes leurs dents de remplacement
Effort moyen développé en kilogrammes	150 kil. à 215 kil.	235 kil. à 321 kil.
Vitesse moyenne en mètres par seconde	0,36 m. à 0,62 m.	0,35 m. à 0,60 m.

La plus forte paire de bœufs (4 ans et demi) soumis à l'épreuve, pesant 1 380 kilogrammes (avec le joug), était capable de fournir, en travail normal, un effort moyen de 317 kilogrammes à une vitesse moyenne de 0,60 m. par seconde, soit une puissance mécanique utilisable de plus de 190 kilogrammètres par seconde ou un peu plus de 2 chevaux-vapeur et demi.

— Sur un nouveau Flagellé parasite du *Bombyx-Mori* (Herpetomonasbombycis). Note de M. C. Levaditi.

Séance du 23 octobre. — Quelques faits relatifs à l'histoire de l'émulsine ; existence générale de ce ferment chez les Orchidées. Note de M. L. Guignard.

Chez toutes les Orchidées étudiées, indigènes et exotiques, les racines souterraines ou aériennes renferment de l'émulsine. La présence de ce ferment n'est pas constante dans les tubercules, la tige et la feuille, et quand elle s'y rencontre c'est presque toujours en proportions beaucoup plus faibles que dans les racines. La vanilline est-elle due au dédoublement d'un glucoside sous l'influence de l'émulsine, ou tout autre ferment? jusqu'à présent on en est réduit à des conjectures, mais en tous cas si elle est due à un ferment, ce n'est pas à l'émulsine, car la recherche de cette enzyme sur des gousses fraiches, développées en serre en août et septembre et âgées de près de 2 mois, a donné un résultat complètement négatif. Provient-elle de l'action d'une oxydase, comme le prétend M. Lecomte, cela se peut. (A propos de la vanilline, notons que la coniférine, sous l'influence de l'émulsine, donne de l'alcool coniférylique qui, par oxydation, produit de la vanilline, serait une réaction de ce genre qui se produirait). Sous l'influence d'un ferment, le corps producteur de la vanilline donnerait un corps intermédiaire qui, par oxydation, sous l'influence d'une oxydase, donnerait naissance à la vanilline. D'après Tiemann, la coniférine donne de la vanilline quand on l'oxyde par le mélange chromique, mais par le permanganate et par l'acide chromique, elle produit de la glycovanilline. Signalons un fait qui n'a pas encore été indiqué. L'*ageratum mexicanum* synanthérée, cultivée dans les jardins, répand une très forte odeur de vanille quand elle a subi la gelée. Ce phénomène s'expliquerait de la façon suivante : Un glucoside et un ferment se trouveraient dans des cellules différentes comme cela a lieu pour l'amygdaline et la synoptose dans le laurier cerise, sous l'influence du froid, il se produit soit une rupture des cellules, soit une plasmolyse qui mettrait en contact les liquides cellulaires contenant le glucoside d'une part et le ferment de l'autre, de telle sorte qu'il se produirait un dédoublement du glucoside qui donnerait naissance à la substance à odeur de vanille.

— Sur les crustacés décapodes (abstraction faite des Carides), recueillis par le yacht *Princesse Alice* au cours de la campagne 1905. Note de M. E. L. Bouvier.

— M. P. Duhem fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : *La théorie physique. Son objet et sa structure.*

— Rapport sur un mémoire de M. Bachelier intitulé : *Les probabilités continues,* par M. H. Poincaré.

Dans les mémoires qu'il a adressés à l'Académie, M. Bachelier étudie les probabilités pour qu'un joueur réalise un gain ou se ruine.

— M. A. Lefranc demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par lui le 15 juillet 1902 et contenant l'indication du moyen de diriger à distance, au moyen de la télégraphie sans fils, tout appareil muni d'un moteur sur terre et sur mer. Le pli est ouvert à une commission composée de MM. Mascart et Cailletet.

— Observation de l'éclipse de soleil du 30 août 1905, à Aoste (Italie). Note de Dom. F. Jehl.

— Sur les ensembles discontinus. Note de M. Frédéric Riesz.

— Recherches sur la gravitation. Note de M. Crémieu.

— Sur le pouvoir inducteur de la benzine et de l'eau. Note de M. F. Beaulard.

— Sur la chaleur spécifique des solutions de sulfate de cuivre. Note de M. R. Vaillant.

La chaleur du sulfate dissous croît d'abord rapidement avec la concentration, puis semble passer par un maximum. Ces variations peuvent s'expliquer par une triple influence.

En premier lieu, l'augmentation du volume moléculaire du corps dissous avec la dilution, qui a pour effet de diminuer sa chaleur spécifique.

En second lieu, la dissociation électrolytique, qui libère l'eau d'hydratation et produit un effet de même sens que le précédent.

Enfin, le passage du degré d'hydratation $5H^2O$ à un état d'hydratation inférieur, qui tend à diminuer la chaleur spécifique aux fortes concentrations. La chaleur spécifique de la molécule $CuSO^4, 5H^2O$ calculée d'après la loi de Kopp est 0,2832.

— Sur la composition du colloïde hydrochloroferrique en fonction de la teneur en HCl du liquide intermicellaire. Note de M. G. Malfitano.

Les micelles mises en contact avec des nouvelles portions d'eau, soit que l'on dilue la préparation entière, soit qu'après les avoir séparées de leur milieu, par filtration, on les délaye de nouveau dans l'eau très pure, perdent des fractions variables d'une façon continue de leur électrolyte, qui se retrouve dans le liquide intermicellaire.

La quantité d'électrolyte qui se sépare est en rapport avec la quantité et la composition du colloïde, elle est proportionnelle à la quantité d'eau et augmente avec la température.

Il suffit donc de diluer tant soit peu une solution de ce colloïde ou d'en changer de quelques degrés la température pour faire varier la composition des micelles. Tout se passe comme si le système $Hn(Fe^2O^6H^6)Cl$ était sollicité à se trouver en équilibre avec le liquide dans lequel il baigne. En lui cédant des fractions de leur électrolyte, les micelles diminueraient en nombre et elles auraient une masse plus grande. Les changements dans les propriétés physiques du colloïde corroborent cette opinion, car, au fur et à mesure que la teneur en électrolyte diminue, la conductibilité diminue aussi plus vite, sans que la quantité de fer soit changée, l'opacité de la liqueur augmente, les micelles deviennent plus volumineuses, leur stabilité en solution devient précaire.

— Sur quelques oxydes d'éthylène aromatiques. Note de MM. Fourneau et Tiffeneau.

Les oxydes d'éthylène aromatiques monosubstituées tels que

$$C^6H^5 - \underbrace{CH - CH^2}_{O} \quad \text{et} \quad Ar - CH^2 - \underbrace{CH - CH^2}_{O}$$

ne sont que partiellement isomérisés par l'action de la chaleur en aldéhydes

$$C^6H^5 - CH^2CHO \quad \text{et} \quad Ar - CH^2COH.$$

Les oxydes d'éthylène des substitués symétriques ou dissymétriques s'isomérisent, au contraire, facilement, les premiers en arylacétones et les autres en aldéhydes $ArCH.(CH^3) - CHO$.

Aucune de ces isomérisations n'est accompagnée de migrations moléculaires.

— Nouvelles recherches sur le développement des plantes vertes, en inanition de gaz carbonique, dans un sol artificiel amidé. Note de M. Jules Lefèvre.

La conclusion de cette note est que le gaz carbonique du sol n'est pas absorbé par les racines ; en tous cas, s'il est absorbé par cette voie, il n'est pas utilisé par la plante.

— Analyse de quelques grandeurs du corps de l'homme et de la femme Tsiganes. Note de M. Eugène Pittard.

— Sérothérapie de l'hémophilie. Note de M. Emile Weil.

L'injection intraveineuse de sérum normal agit sur tous les éléments qui constituent l'écoulement et l'arrêt du sang hémophile, au niveau des vaisseaux et des tissus. A la veine, l'écoulement est plus lent et l'arrêt du sang se fait spontanément ; le sang, pris au doigt, se coagule normalement.

— Distribution des sédiments fins sur le lit océanique. Note de M. J. Thoulet.

Séance du 30 octobre. — Deux hématozoaires de la perdrix et du dindon. Note de MM. A. Laveran et Lucet.

Le sang d'une perdrix de Hongrie, morte d'une épidémie dont on ne savait expliquer la cause, contenait des hématozoaires qui semblent appartenir à l'*Hæmamœba relicta* dont les propriétés pathogènes sont bien établies. Un nouvel hématozoaire, l'Hæmamœba Smithi, a été trouvé dans des frottis de foie de dindonneaux qui avaient succombé à la périityphlohépatite qui est désignée souvent sous le nom *de la crise du rouge*.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° Le tome Ier de l'*Histoire des mathématiques*, par W.-W. Rouse Ball, traduit par L. Freund ;
2° Le premier fascicule (t. Ier) et le premier fascicule (t. II) du *Traité de physique* de O.-D. Chwolson, traduit par E. Davaux avec des notes de E. et F. Cosserat ;
3° *Les quantités élémentaires d'électricité, ions, électrons, corpuscules*, mémoires réunis et publiés par Henri Abraham et Paul Langevin ;
4° *Lettres américaines d'Alexandre de Humboldt* (1798-1807), publiées par le Dr E.-T. Hamy.

— Un critérium pour l'application de la loi de mortalité de Gompertz-Makeham. Note de M. Charles Goldziher.

— Sur la composition du colloïde hydrochloroferrique en rapport avec la teneur en HCl du liquide intermicellaire. Note de M. G. Malfitano.

Des expériences citées dans cette note, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° En augmentant la concentration de l'acide chlorhydrique du milieu, le colloïde tend de plus en plus à se rapprocher de la constitution $H(Fe^2O^6H^6)Cl$; sans qu'on puisse obtenir expérimentalement que toutes les micelles soient pareilles. La quantité d'électrolyte fixée n'augmente pas proportionnellement à la quantité disponible et à la quantité de colloïde en présence ;

2° Une fois que le colloïde est précipité, il peut perdre une partie de son électrolyte, malgré que son milieu en soit riche ;

3° Par l'élévation de la température malgré la concentration du milieu, le colloïde peut s'appauvrir en électrolyte.

— Observations relatives à quelques plantes à caoutchouc. Note de M. A. Chevalier.

Quelle que soit la famille à laquelle appartient une plante à caoutchouc, sa richesse caoutchoutifère est une aptitude individuelle. Le rendement peut être très différent sur deux individus de même âge, de mêmes dimensions, vivant côte à côte et soignés au même moment. Mais lorsqu'une espèce donne du bon caoutchouc, tous les troncs et rameaux des divers individus de cette espèce, parvenus à un certain âge, contiennent une substance élastique, c'est-à-dire du caoutchouc en quantité plus ou moins grande.

— Influence des diverses radiations lumineuses sur la migration des albuminoïdes dans les grains de blé. Note de M. J. Dumont.

Les radiations qui contribuent le plus à l'efficacité, à la migration des albuminoïdes dans le grain de blé sont celles qui agissent le moins sur la fonction chlorophyllienne. Les graines récoltées sont, dans tous les cas, normalement constituées, et leur faculté germinative n'a été en rien compromise. Ce sont les radiations vertes qui ont le plus d'action, puis viennent par ordre d'influence le noir, le bleu et le rouge.

— Sur le travail mécanique fourni par les moulins à vent. Note de M. Ringelmann.

— Glandes annexes ou accessoires de l'appareil séricigène des larves de *Io Irene* (Boisduval). Note de M. L. Bordas.

— Sur l'existence des couches à Clyménies dans le Plateau Central (Morvan). Note de M. Albert Michel-Lévy.

C'est la première fois que les couches à Clyménies sont signalées dans le Plateau Central proprement dit ; elles forment, le long des mêmes plis hercyniens, un trait d'union entre les calcaires à Clyménies de l'Allemagne centrale et les marbres griottes, également à Clyménies, de Cabrières, dans la Montagne Noire.

— Sur la dissymétrie de la déperdition électrique en pays de montagne : rôles comparés de l'altitude et du relief. Note de MM. Bernard Brunhes et Albert Baldit.

De la plaine au sommet de la montagne, la dissymétrie caractéristique se produit par une diminution notable de la déperdition positive, sans variation sensible de la déperdition négative.

— MM. J. Saint-Lager et Marius Audin adressent une note intitulée : *Influence des oxydes de manganèse du sol sur la production des éthers dans le vin.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 11 *octobre* 1905.

Décernement du prix Gustave Schæffer à M. Joseph Dépierre.

Prix Schæffer. — Ce prix est formulé comme suit :

« Par dispositions testamentaires, rendues publiques le 4 juillet 1895, M. Gustave Schæffer a légué à la Société industrielle une somme de 10 000 francs pour l'établissement d'un prix décennal, composé des intérêts accumulés de ce capital.

« Le Comité de chimie est chargé de proposer le lauréat qui se sera fait connaître par un procédé ou une invention pratique dans le domaine de l'impression ou de la teinture.

« Le prix sera décerné pour la première fois en 1906. »

Cette rédaction laissant une latitude extrêmement restreinte dans le choix des candidats, le Comité a chargé M. Félix Binder de faire auprès de Mme Gustave Schæffer une démarche dans le but d'obtenir un élargissement des conditions qui permettent l'attribution du prix.

Mme Schæffer a bien voulu se prêter à cette requête et a adressé à la Société industrielle la lettre suivante :

Monsieur le Président de la Société industrielle,

Mulhouse.

A la demande du Comité de chimie, je vous prie de vouloir bien donner au prix Gustave Schæffer N° 6 des fondations, la rédaction suivante :

Le Comité de chimie est chargé de proposer le lauréat qui se sera fait connaître par un procédé ou une invention, pratique dans le domaine de l'impression ou de la teinture, ou par des services exceptionnels rendus à ces industries.

Veuillez agréer, Monsieur, mes sincères salutations.

J. SCHÆFFER-JOSEPH.

Le Comité remercie Mme Gustave Schæffer d'avoir donné satisfaction au désir qu'il lui a exprimé, et de lui permettre ainsi de récompenser des mérites d'un ordre un peu différent de ceux que visait l'ancienne réduction du prix, mais qui peuvent néanmoins être considérés comme offrant une égale valeur.

Le Comité, mettant à profit la nouvelle rédaction du prix Gustave Schæffer, propose à l'unanimité à la Société industrielle de décerner cette haute récompense à M. Joseph Dépierre pour l'ensemble de ses travaux dans la teinture et dans l'impression. M. Alphonse Wehrlin sera prié de faire un rapport à ce sujet, concluant au prix.

Le Comité ne pouvait faire un choix plus judicieux du prix Gustave Schæffer.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 8 septembre 1905.

Plis cachetés. — Lecture est donnée des plis cachetés ouverts en dernière séance générale : de MM. Léon Lefèvre et Poirrier, pli n° 440, sur la condensation du tétraméthyldiaminodiphénylméthane avec les acides P sulfoniques du phénol; des mêmes auteurs pli, n° 441, sur l'action de l'acide formique sur les phénols et leurs dérivés. Le Comité est d'avis, avant de voter l'impression de ces plis, de demander à M. Léon Lefèvre s'il n'a pas d'observations nouvelles à y ajouter.

Technolexique. — La rédaction du Technolexique écrit à nouveau pour solliciter la collaboration de ceux de nos collègues qui s'intéressent à cette importante étude. La Commission qui s'occupe spécialement de ce travail se réunira prochainement : elle fera connaître dans une prochaine séance du Comité le résultat de ses recherches et les contributions qu'elle pourra apporter à la rédaction du Technolexique.

Séance du 13 octobre 1905.

Demande de concours. — M. V. Steiner demande à participer au concours du prix d'intérêt général comme fondateur et propriétaire de l'usine de Saint-Marcel, près Vernon, où il fabrique des couleurs d'aniline. Le Comité confie à MM. R. Kœchlin et V. Michel la mission de s'assurer sur place si les conditions du prix sont remplies par cette demande.

Lettre de M. Garçon. — M. J. Garçon présente à l'examen du Comité, pour le concours du prix de l'Exposition, son Traité des applications de la chimie, dont le tome I est imprimé et le tome II manuscrit. M. le Président dit que dès à présent le plus bienveillant accueil est assuré à la demande de M. Garçon et nomme une commission composée de MM. O. Piequet, Ch. Reber, Michel, M. Lecœur, G. Masure, E. Gasly, à l'effet d'examiner ce très intéressant ouvrage, dont tous les membres du Comité pourront d'ailleurs prendre connaissance.

Traité de la gravure sur rouleau, par M. Berthoud. — Cet ouvrage, offert par M. Bérenger éditeur, s'adressant plutôt au Comité des Beaux-Arts, est renvoyé à ce Comité.

Le noir d'aniline. — M. Piequet reprend la lecture de sa traduction de l'ouvrage de Nœlting sur le noir d'aniline. L'heure étant avancée, cette intéressante lecture est interrompue et sera reprise dans une séance extraordinaire le 27 courant.

ERRATUM

Page 844, ligne 44, lire : à marquer 10° Bark (0°,13 Baumé) ..

Page 844, ligne 49, lire : mis en contact, dans le procédé à la roue, avec les...

Page 844, dernière ligne, lire : Une solution marquant 5° Bark fut préparée avec de l'extrait de chataignier et fut traitée (100 centimètres cubes)...

Page 846, ligne 1, lire : Ajouter 10 centimètres cubes de formaldéhyde...

Page 846, tableau, ligne 1, lire : Hemlock, ligne 11, lire : de feuilles de gambier.

Page 846, ligne 44, lire : et autres jus aigres.

Page 846, ligne 50, lire : que d'acide dans les berceuses et trains de basserie.

Page 846, dernière ligne, lire : dans les liquides tannifères (berceuses, trains de basserie).

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1905) du tome XIX (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

OCTOBRE 1905. — 766e Livraison.

Varia

Académie des Sciences

Société industrielle de Mulhouse

Société industrielle de Rouen

Revue des Brevets

Brevets pris à Paris

Table générale des Matières par ordre Alphabétique

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1905 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE (*)

(*) Les chiffres en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1905. — I. Janvier, liv. 757. — II. Février, liv. 758. — III. Mars, liv. 759. — IV. Avril, liv. 760. — V. Mai, liv. 761. — VI. Juin, liv. 762. — VII. Juillet, liv. 763. — VIII. Août, liv. 764. — IX. Septembre, liv. 765. — X. Octobre, liv. 766. — XI. Novembre, liv. 767. — XII. Décembre, liv. 768.

B

C

D

E

F

N

O

P

R

V

Z

Table des noms d'Auteurs par ordre Alphabétique

D

E

F

G

CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE MONITEUR SCIENTIFIQUE

PENDANT

L'ANNÉE 1905

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Procédé pour le briquetage des minerais de fer granuleux avec emploi de coke ou de charbon de bois et de poix. W. Huffelmann, à Duisburg. — (Br. allemand 147312, du 12 août 1902.)

Les minerais sont mélangés avec de la poussière de coke ou de charbon de bois, et le mélange est séché dans un four approprié. Le mélange séché est ensuite pétri avec de la poix chaude, de façon à ce que chaque particule de minerai et de charbon soit entourée d'une couche fine de poix. La masse obtenue est pressée dans des moules.

Procédé pour la production électrolytique d'aluminium. Gustave Gin, à Paris. — (Br. allemand 148627, du 3 septembre 1902.)

L'aluminium s'obtient par électrolyse d'un mélange fondu de fluoaluminate de soude et de sulfaluminate de soude. Ce mélange résulte de l'action de 2 molécules de fluorure d'aluminium sur 6 molécules de sulfure de sodium.

$$2\,Al^2F^6 + 6\,Na^2S = Al^2F^6,\ 6\,NaF + Al^2S^3,\ 3\,Na^2S.$$

C'est le sulfure double d'aluminium et de sodium qui est seul décomposé par le courant électrique. Le sulfure de sodium qui est mis en liberté agit sur le fluorure double d'aluminium et de sodium avec régénération du sulfure double et ainsi de suite jusqu'à élimination complète de l'aluminium et du soufre et transformation du sodium en fluorure :

$$Al^2F^6.\ 6\,NaF + 3\,Na^2S = 12\,NaF + 2\,Al + 3\,S.$$

Pour obtenir le fluorure d'aluminium nécessaire pour cette opération, on traite la bauxite brute par l'acide fluorhydrique. Le fer, l'acide silicique et l'acide titanique contenus dans cette solution sont éliminés par l'addition d'alumine. La solution décantée et concentrée par évaporation fournit un précipité insoluble de fluorure d'aluminium. L'acide fluorhydrique s'obtient en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur le fluorure de sodium qui s'obtient comme résidu. L'acide sulfurique s'obtient par l'oxydation du soufre mis en liberté à l'anode. Enfin, le sulfure de sodium nécessaire pour l'opération est produit, en réduisant par le charbon, le sulfate de soude résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de sodium. Le procédé — qui est très ingénieux — se réduit donc à la production d'aluminium au moyen de bauxite et de charbon, tous les autres produits intermédiaires étant récupérés de manière à servir dans une nouvelle opération.

Procédé pour la distillation ininterrompue du zinc dans un four à reverbération (?) électrique. Dr Gustaf de Laval, à Stockholm. — (Br. allemand 148439, du 30 avril 1901.)

Le minerai de zinc finement pulvérisé est mélangé avec du charbon, de la chaux, etc., finement pulvérisés. Le mélange se fait à sec et très soigneusement. On introduit le mélange dans un four électrique, de façon à ce que la surface du tas formé soit portée par la chaleur radiante à une température suffisante pour volatiliser le zinc, le plomb, l'or, l'argent, etc. Les vapeurs métalliques sont condensées et traitées ultérieurement comme à l'ordinaire.

Procédé pour enlever les gaz contenus dans les métaux en fusion par l'addition de titane. Dr Ernst Brühl, à Berlin. — (Br. allemand 148951, du 11 novembre 1902.)

On introduit dans le bain métallique du titane, de l'acide oxalique, de l'acide tartrique ou du sucre. Le carbone mis en liberté à l'état de division extrême facilite l'absorption de l'azote par le titane.

Procédé pour la réduction de composés métalliques ou pour la fusion de métaux au four électrique. Siemens et Halske Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 149160, du 18 juin 1902.)

Le passage du carbone des électrodes dans le métal est empêché par une couche de 2 centimètres de scorie que l'on produit sur l'électrode inférieure. Cette couche s'obtient en faisant fondre de la magnésie avec du spath fluor, de l'oxyde de titane, etc.

Après avoir produit cette couche de scorie, on la laisse refroidir au rouge et on commence la réduction de l'oxyde de nickel avec une faible densité de courant. Le métal formé se trouve ainsi séparé de l'électrode supérieure par des scories fluides et de l'électrode inférieure par la couche de scorie solide, ce qui l'empêche de se charger de carbone.

Procédé pour éliminer le fer contenu à l'état de pyrite dans le minerai de zinc. Alfred Kunze et Dr Karl Danziger, à Zavodzie, près Kattowitz, Allemagne. —(Br. allemand 149161, du 22 février 1903.)

Les minerais de zinc renfermant des pyrites sont formés en tas qui sont exposés, pendant plusieurs semaines, à l'action oxydante de l'air atmosphérique à la température de 50 à 300°. On épuise ensuite à l'eau les tas pour éliminer le sulfate ferreux formé.

Procédé pour la production de métaux « antifriction » au moyen de cuivre, d'étain, de plomb et d'antimoine, avec addition de fer. The Francis Eyre Company Limited, à New-York. — (Br. allemand 148929, du 10 juillet 1902.)

Le fer doux, coupé en petits morceaux, est ajouté à du cuivre en fusion, qui le dissout rapidement.

Au mélange ainsi obtenu, on ajoute, dans l'ordre indiqué, de l'étain, du plomb et de l'antimoine préalablement fondus dans des creusets spéciaux.

Procédé de lixiviation de minerais par voie électrolytique en vue de l'extraction des métaux qu'ils renferment. Ganz et Cie, Eisengiesserei und Maschinen-Fabrik-Actiengesellschaft, à Budapest. — (Br. allemand 149514, du 29 juillet 1902.)

Les minerais sont amenés au contact de radicaux d'acides obtenus par l'électrolyse de solutions salines, par exemple, par l'électrolyse de sulfate de soude ou de chlorure de sodium. La base du sel s'obtient, comme sous-produit, à l'état d'hydrate. Les sels métalliques qui se forment dans l'espace anodique sont décomposés ultérieurement par électrolyse pour mettre en liberté le radical ou utilisés d'une autre manière.

Procédé pour l'obtention de tungstène par au moyen de tungstène, de scories ou de toute sorte de cendres qui en contiennent. Elektrochemische Fabrik Kempen s/R. et Dr Brandenburg et Weyland, à Kempen-s/R. — (Br. allemand 149556, du 23 juin 1902.)

On chauffe du bisulfate de soude avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à commencement de fusion et on y introduit le minerai ou autres matériaux renfermant du tungstène, de manière à ce que la quantité de bisulfate soit suffisante pour déterminer la formation du tungstate acide de soude.

La désagrégation se fait très rapidement. La solution obtenue contient le tungstène à l'état de tungstate acide et une partie des métaux étrangers à l'état de sulfates. On précipite ceux-ci par électrolyse. La solution résiduaire est évaporée, le sulfate de soude qui se dépose est éliminé et le tungstène est précipité sous forme d'acide tungstique hydraté par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. L'acide tungstique est ensuite réduit à l'état métallique par les procédés usuels.

Procédé pour la production de sodium par l'électrolyse de la soude caustique en fusion, avec emploi d'un diaphragme poreux et résistant. The Cassel Gold Extracting Company Limited, à Glasgow, Ecosse. — (Br. allemand 149558, du 8 avril 1903.)

Le diaphragme poreux est fait avec de l'argile ou de l'aluminate de soude ou encore avec un mélange de ces deux substances.

Procédé pour le traitement de métaux, minerais, etc., au four électrique. Dr Walter von Seemen, à Dresde. — (Br. allemand 150262, du 12 juin 1903.)

La charge du four est traversée simultanément par un courant alternatif et par un courant continu. C'est le premier qui fournit la chaleur, tandis que le second produit une action électrolytique.

Procédé pour la production de nickel carbonyle et de nickel métallique. James Dewar, à Cambridge. — (Br. allemand 149552, du 16 avril 1903.)

Le nickel métallique obtenu par réduction de l'oxyde de nickel est exposé, dans un vase approprié, à l'action de l'oxyde de carbone comprimé de 2 à 100 atmosphères et le tout est chauffé à la température de 50 à 250°. Le nickel se combine rapidement à l'oxyde de carbone pour former des vapeurs de nickel carbonyle. Ces vapeurs sont conduites, en même temps que l'oxyde de carbone en excès, dans des tuyaux chauffés à une température élevée, où elles se dissocient en déposant du nickel métallique. L'oxyde de carbone mis en liberté est employé pour une nouvelle opération. Par contre, si l'on fait passer les vapeurs de nickel carbonyle dans un réfrigérant, le nickel carbonyle se condense en un liquide mobile qui peut être utilisé comme il a été indiqué dans le brevet allemand 57320.

Procédé et appareil pour le traitement des minerais, etc., par l'air ou autres substances gazeuses. Charlie-Edgard Marx, à Chicago. — (Br. allemand 250076, du 3 mars 1903.)

Les matières à traiter sont étendues au fond d'un four et traitées par un courant d'air ou d'un autre gaz sous pression qui traverse la couche entière. Le foyer du fourneau doit, à cet effet, posséder une certaine porosité que l'on arrive à réaliser en employant, soit des plaques de terre réfractaire, soit des couches de sable, de pierres concassées, etc.

Procédé pour la récupération de l'étain, des débris de fer blanc. John Armstrong, à Londres. — (Br. allemand 151021, du 26 mars 1902.)

On mélange du coke pulvérisé avec une solution concentrée de sel marin jusqu'à formation de bouillie épaisse. Dans cette bouillie, on plonge le fer blanc et on le retire immédiatement, ce qui a pour résultat de le couvrir d'une couche de coke humide. Les débris ainsi traités sont exposés à l'air. L'étain est détaché par la couche de coke et peut en être retiré par lixiviation. Les résidus de fer sont utilisés pour la production de fonte.

Procédé pour la chloruration des minerais sulfurés par voie humide. Allgemeine Electro-Metallurgische Gesellschaft, à Pappenburg, s/Ems. — (Br. allemand 150445, du 8 août 1902.)

Le minerai finement pulvérisé — par exemple, le minerai de nickel — est mis en suspension dans une lessive de chlorure de calcium en présence d'oxyde de fer. Dans le mélange ainsi obtenu, on fait passer un courant de chlore gazeux ; le nickel et le fer se transforment en chlorures en même temps qu'il y a mise en liberté de soufre. Celui-ci est oxydé par le chlore avec formation d'acide sulfurique, le restant du chlore étant converti en acide chlorhydrique. L'acide sulfurique formé décompose le chlorure de calcium et est éliminé à l'état de sulfate de chaux. L'acide chlorhydrique libre attaque l'oxyde de fer avec formation de chlorure ferrique qui agit, à son tour, sur le minerai. La totalité du nickel et du fer étant entrée en solution, on filtre pour éliminer les impuretés (silice, sulfate de chaux, etc.), et on fait agir la portion filtrée, qui renferme le chlorure de nickel et les chlorures ferriques et ferreux, sur une nouvelle quantité de minerai de nickel pulvérisé en insufflant dans le mélange un courant d'air. Il se forme du chlorure de nickel et une quantité correspondante d'hydrate ferrique. La solution filtrée de chlorure de nickel est ensuite soumise à l'électrolyse.

Procédé pour l'extraction des métaux précieux de leurs minerais. Henry Weston Wallis, à Tulse Hill, Angleterre. — (Br. allemand 150648, du 7 mars 1902.)

Le minerai concassé et éventuellement briqueté est grillé après avoir été additionné de terres alcalines sous forme d'oxydes ou de carbonates. Le grillage peut être opéré de deux manières différentes, suivant que l'on se propose d'obtenir les métaux purs ou d'oxyder les parties oxydables des minerais. Dans le premier cas, on empêche autant que possible, l'arrivée de l'air à la masse grillée en réduisant au minimum ces surfaces de contact. Les métaux précieux sont ensuite extraits par amalgamage. Dans le second cas, on procède comme à l'ordinaire.

Procédé pour l'obtention d'oxyde de zinc par lixiviation de minerais de zinc grillés au moyen de solutions de bisulfates alcalins et par précipitation des solutions obtenues au moyen d'ammoniaque. Francis Ellershausen et Richard Walsingham Western, à Londres. — (Br. allemand 151022, du 31 juillet 1902.)

Le minerai de zinc grillé est traité par une solution de bisulfate d'ammoniaque. Il se forme du sulfate de zinc et du sulfate d'ammoniaque neutres. La solution est précipitée par l'ammoniaque et le sulfate d'ammoniaque formé est utilisé pour une nouvelle opération. La transformation peut être représentée par les équations suivantes :

(I) $ZnO + ZnSO^4 + 2\,AzH^4HSO^4 + x\,H^2O = 2\,ZnSO^4 + (AzH^4)^2\,SO^4 + (x + 1)\,H^2O$

(II) $2\,ZnSO^4 + (AzH^4)^2\,SO^4 + 4\,AzH^4OH = 2\,Zn(OH)^2 + 3\,(AzH^4)^2\,SO^4$

(III) $2\,(AzH^4)^2\,SO^4 + 2\,Ca(OH)^2 = 2\,CaSO^4 + 2\,AzH^3 + 2\,H^2O.$

Procédé pour éliminer et remplacer différentes parties constitutives des alliages de cuivre. Ajax Metal Company, à Philadelphie. — (Br. allemand 150446, du 7 août 1902.)

Le procédé consiste à fondre l'alliage avec l'oxyde, le sulfure ou le chlorure d'un métal dont la chaleur de formation est inférieure à la chaleur de formation des composés correspondants du métal que l'on se propose d'éliminer. Celui-ci s'unit alors au métalloïde du composé introduit, tandis que le métal de ce composé entre à l'état métallique dans l'alliage.

Procédé pour le traitement des minerais contenant du plomb et de l'argent par réduction, avec scorification concomittante du zinc. John Armstrong, à Londres. — (Br. allemand 151021 du 26 mars 1902.)

Le minerai pulvérisé est bien grillé, mélangé avec des matériaux appropriés et introduit dans le haut-fourneau.

S'il se dégage des vapeurs de zinc et que le plomb et l'argent passent dans les scories, on diminue la proportion de combustible.

Les scories de zinc sont moulues, mélangées avec du charbon et distillées comme à l'ordinaire.

Procédé pour l'obtention de titane au moyen de ses composés oxygénés par voie électrolytique. Dr Wilhelm Borchers et Wilhelm Huppertz, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 150557, du 18 juin 1903.)

Le composé oxygéné du titane est introduit dans l'espace cathodique d'un appareil électrolyseur contenant un chlorure alcalino-terreux en fusion. L'électrolyse terminée, on épuise la masse fondue par l'eau qui dissout les chlorures alcalino-terreux en laissant le titane.

Production d'alliages de fer et d'acier avec d'autres métaux. J.-W. Chenhall, à Totnes, Devonshire, Angleterre. — (Br. anglais 58, du 1er janvier 1903.)

On obtient des alliages de fer avec d'autres métaux en mettant en contact le minerai du métal que l'on se propose d'allier, avec du fer en fusion.

Traitement des minerais contenant du vanadium. H.-L. Herrenschmidt, à Genect, Mayenne, France. — (Br. anglais 784, du 12 janvier 1903.)

Les minerais ou autres matériaux contenant du vanadium sont traités de manière à obtenir le vanadium à l'état d'acide vanadique ou de vanadates de nickel, de fer, de cuivre, etc. Ces vanadates peuvent être réduits au moyen de charbon ou de goudron pour obtenir les alliages correspondants.

Trempage de l'aluminium. C Sörensen, à Slagelse. — (Br. danois 6269, du 2 mai 1903.)

L'aluminium est mélangé avec un chlorure alcalin, et le mélange est chauffé, dans un creuset de graphite, à 800° au moins. La masse se liquéfie. On la coule dans des moules de sable et, après refroidissement, on obtient ainsi une masse malléable.

Procédé de traitement des minerais de cuivre. Amédée Sébillot, à Paris. — (Br. américain 748662. — 1er novembre 1901. — 5 janvier 1904.)

Les minerais sont traités par l'acide sulfurique à son point d'évaporation (?). Les vapeurs sont condensées. On dissout les sulfates formés par un lavage méthodique de la masse.

Procédé de fabrication de l'acier. Continuous Metal Refining C°, à Philadelphie. — (Br. américain 769115. — 10 mars 1903. — 5 janvier 1904.)

Traitement au Bessemer ne présentant rien de bien spécial.

Procédé de séparation de la blende. J. et F. Odling, à Melbourne. — (Br. américain 750034. — 2 juin 1903. — 19 janvier 1904.)

Procédé de soudure du cuivre à l'acier. W.-H. Wherry, à Cleveland Ohio. — (Br. américain 750511. — 6 avril 1903. — 26 janvier 1904.)

Après avoir nettoyé les parties à souder, on forme un moule, chauffe l'acier et coule du cuivre fondu auquel on a incorporé un cinquième de son poids de phosphore.

Procédé de traitement des minerais réfractaires. E.-H. Miller, à Londres. — (Br. américain 751401. — 27 novembre 1903. — 2 février 1904.)

Les minerais mixtes de plomb, zinc, argent, sont additionnés de substances siliceuses et mélangés à du brai avec une quantité de chaux proportionnelle à la teneur en argent des minerais. On forme ainsi des blocs qu'on saupoudre de chaux et chauffe dans des fourneaux où l'air peut circuler. Le zinc ne tarde pas à distiller et le plomb et l'argent, également ramenés à l'état métallique, sont extraits des résidus par fusion.

Procédé de traitement des minerais de cuivre. N.-W. Hybinette, à Plainfield, N.-J. — (Br. américain 741648. — 23 avril 1903. — 9 février 1904.)

Les minerais sont soumis à un grillage oxydant en présence d'un sel dont le métal est alcalin. Puis on chauffe avec un agent de réduction pour transformer en un composé insoluble. On traite par l'eau et on sépare mécaniquement la gangue.

Procédé d'extraction des métaux de leur minerai. J.-B. de Alzugaray, à Bromley, Angleterre. — (Br. américain 752320. — 14 juillet 1903. — 16 février 1904.)

Les minerais concassés renfermant, par exemple, du cuivre, du zinc, du plomb et de l'argent sont lixiviés avec une solution acide de chlorures renfermant des chlorures alcalins ou alcalino-terreux et un autre chlorure d'un métal n'appartenant pas à ces séries. De cette façon, on dissout le cuivre. Le minerai est alors lavé et grillé, puis lixivié avec une solution faible de chlorures légèrement acidifiée, de cette façon, le plomb est précipité à l'état de chlorure et le zinc entre en solution. De la solution filtrée, il est précipitée par une terre alcaline.

Extraction de l'or des minerais réfractaires. E.-C. Brodwell, à Chicago. — (Br. américain 753822. — 7 mars 1902. — 1er mars 1904.)

Les minerais renfermant de l'or ou du platine sont pulvérisés, puis traités par une solution d'hypochlorite alcalin ou alcalino-terreux et enfin par le sulfate de cuivre.

Procédé pour purifier le fer et l'acier et améliorer leur qualité. F.-C. Weber, à Chicago. — (Br. américain 754262. — 27 mars 1902. — 8 mars 1904.)

Au fer fondu, on ajoute des borures métalliques et un alliage de titane, le métal des borures et le titane restent alliés au fer, tandis que le bore naissant élimine les impuretés, l'azote occlus, etc.

Procédé d'obtention du zinc. E.-H. Hopkins, à Southkensington. — (Br. américain 754141. — 4 juin 1903. — 8 mars 1904.)

Les matières renfermant du zinc sont additionnées de plomb, puis chauffées à l'abri du contact de l'air. Les vapeurs de zinc sont reçues sous une couche de charbon dont l'air a été enlevé et qui est maintenu à une température supérieure à celle de fusion, mais inférieure à celle de volatilisation du zinc.

Séparation des pyrites de fer et de la blende. K. Danziger, à Zawodze, près de Kattowitz, Allemagne. — (Br. américain 754643. — 29 mai 1903. — 15 mars 1904.)

On expose les minerais à l'action de la chaleur et de l'air humide et extrait par l'eau les sels ferreux qui ont pris naissance.

Fabrication d'aluminium. W. Rübel, à Berlin. — (Br. américain 770389. — 7 juillet 1902. — 20 septembre 1904.

On chauffe au rouge cerise un mélange d'argile, de phosphite de chaux, de chaux, d'acide sulfurique et d'une substance renfermant du charbon.

Séparation des métaux de leur minerai. J.-B. Scammel, à Londres. — (Br. américain 770659. — 31 janvier 1903. — 20 septembre 1904.)

Les minerais finement divisés sont mis en suspension dans l'eau et traités par une matière grasse et du chlorure de soufre, les métaux se combinant au corps gras sulfochloré et on les sépare en écumant la surface.

Séparation des matières minérales de leur gangue au moyen d'huiles. C. Kendell, à Norwood. — (Br. américain 771075. — 21 juillet 1903. — 27 septembre 1904.)

On mélange intimement des minerais de graphite pulvérisés avec de l'eau et une huile à laquelle vient adhérer la poussière de graphite.

Procédé d'extraction de l'or. H.-S. Stork, à Johannesburg, Transvaal. — (Br. américain 769280. 30 novembre 1903. — 6 septembre 1904.)

Les résidus provenant du traitement par le cyanure de minerais pyritiques aurifères sont oxydés de façon à libérer l'or et de former des sulfocyanure et hyposulfite alcalins dont les solutions dissolvent l'or. Cette dissolution est accélérée par l'action d'un oxydant, tel que l'air atmosphérique qui forme du cyanogène naissant et de l'acide cyanhydrique.

Procédé d'extraction des métaux précieux de leur minerai. S.-C. Currie, à New-York. — (Br. américain 769254. — 16 avril 1903. — 6 septembre 1904.)

Les minerais sulfurés sont traités par une vapeur chaude et de l'hydrogène, il se forme de l'hydrogène sulfuré, les minerais ainsi débarrassés du soufre sont grillés, puis soumis à un traitement alcalin ; l'alcali est séparé et traité par l'hydrogène sulfuré, tandis que le minerai est traité par le chlore et le résidu par l'hyposulfite de sodium.

Production de sodium. Cassel Gold Extracting C°, à Glascow. — (Br. américain 745958. — 18 avril. — 1er décembre 1903.)

On électrolyse de la soude caustique fondue. Le diaphragme poreux est principalement constitué par l'alumine. L'eau produite à l'anode est évaporée au moyen d'un courant d'air.

Raffinage électrolytique du zinc. H. Paweck, à Vienne, Autriche. — (Br. américain 745378. — 7 mars 1902. — 1[er] décembre 1903.)
L'électrolyte renferme du bore.

Appareil pour la décomposition électrolytique des chlorures alcalins. J.-J. Rink, à Elsinöre, Danemark. — (Br. américain 748985. — 4 avril 1902. — 5 janvier 1904.)

Production d'oxydes et d'hydroxydes métalliques par l'électrolyse. F.-F. Hunt, à New-Brighton, N.-Y. — (Br. américain 748609. — 22 janvier 1903. — 5 janvier 1904.)
On électrolyse, avec des électrodes en étain, une solution neutre d'un sel dont l'acide peut se combiner à l'étain pour former un sel soluble. Les électrodes servent, à tour de rôle, d'anode et de cathode L'électrolyte peut être une solution de sel marin.

Procédé et appareil pour extraire les métaux précieux. H.-R. Cassel, à New-York, N.-Y. — (Br. américain 749843 et 749844. — 25 octobre 1902. — 19 janvier 1904.)
On fait circuler le mélange boueux entre des électrodes verticales. La cathode est maintenue amalgamée. Il se forme des amalgames que l'on sépare, le mercure est renvoyé sur les cathodes.

Procédé et appareils pour la production de carbures. Alfred-H. Cowles, à Cleveland, Ohio. — (Br. américains 750093, 750094, 750095 et 750096. — 5 novembre 1902. — 19 janvier 1904.)

Electrométallurgie du fer et de l'acier. H. Harmet, à Saint-Etienne. — (Br, américain 750361. — 30 septembre 1901. — 26 janvier 1904.)

PRODUITS INORGANIQUES

Procédé de préparation d'acide phosphorique. N.-B. Powter, à Brooklyn, N.-Y. — (Br. américain 751753. — 6 octobre 1897. — 9 février 1904.)
On chauffe dans une cornue des phosphates d'alumine ou autres et les vapeurs qui se dégagent sont envoyées dans de l'eau où elles se condensent.

Détermination de la quantité d'acide carbonique contenue dans les gaz. Guido Bodlaender, Brunswick. — (Br. américain 751897. — 3 janvier 1903. — 9 février 1904.)
Cette détermination est effectuée en faisant passer le gaz à travers une paire de piles galvaniques (?), l'une se trouvant dans le circuit et opposée à l'autre. Il se produit une force électromotrice que l'on mesure.

Procédé d'obtention d'anhydride sulfurique. E. Raynaud et Léon Pierron, à Jette, Saint-Pierre, Belgique. — (Br. américain 751941. — 14 septembre 1900. — 9 février 1904.)
On fait arriver le mélange gazeux d'oxygène et d'acide sulfureux sur des substances de contact portées à une température relativement basse, puis sur une nouvelle quantité de ces substances à une température non seulement suffisante pour que la réaction soit totale, mais même un peu supérieure à celle qui est nécessaire, de façon à décomposer un peu de l'anhydride formé. Enfin, sur une troisième portion, à une température permettant aux gaz de décomposition de se combiner de nouveau en reformant de l'anhydride sulfurique.

Production d'un sulfure de zinc hydraté. V. Bermond, à Paris. — (Br. américain 751712. — 6 mai 1902. — 9 février 1904.)
Les minerais de zinc concassés sont traités par l'ammoniaque. La solution ammoniacale est purifiée par addition de sulfures solubles, de façon à précipiter les sulfures insolubles. De la solution purifiée, on sépare des sels de zinc pur par addition de sels solubles susceptibles de donner des sels de zinc insolubles.

Procédé d'extraction du brome. The Dow Chemical C° à Midland Mich. — (Br. américains 752286 — 16 septembre 1903. — 772231. — 21 mai 1903. — 752332. — 21 mai 1903. — 16 février 1904.)
La saumure renfermant du brome est oxydée, puis le brome est séparé par entraînement, au moyen d'un courant d'air.

Appareil pour la production d'acide sulfurique anhydre. Verein Chemischerfabriken, à Mannheim. — (Br. américain 752165. — 28 avril 1902. — 16 février 1904.)

Procédé d'obtention d'acide sulfurique. N. Heinz et H. Leseler, à Lasalle, Ill. — (Br. américain. 752677. — 26 mai 1902. — 23 février 1904.)
Toutes les vapeurs nitreuses sont mélangées aux gaz sulfureux qui entrent en bas de la tour de Glover.

Procédé de préparation de sulfate d'aluminium. H. Schwann, à Saint-Louis, Miss. — (Br. américain 752927. — 12 janvier 1902. — 23 février 1904.)
Les substances alumineuses renfermant du fer sont traitées par le chlore afin de transformer le fer en chlorure ferrique que l'on volatilise. On traite ensuite le résidu par l'acide sulfurique et, dans le mélange, on injecte de l'air chaud.

Procédé de préparation de sulfate d'aluminium. H. Spence, à Manchester. — (Br. américain 754824. — 20 avril 1903. — 15 mars 1904.)
On obtient un sulfate d'alumine cristallisé renfermant 2 molécules SO^3 pour 1 molécule Al^2O^3 en traitant par l'acide sulfurique chaud et sous pression un excès d'alumine et ajoutant à la solution ainsi obtenue une certaine quantité de lait de chaux, filtrant et évaporant.

Procédé de préparation de sels de plomb. W. Mills, à Londres. — (Br. américain 754667. — 25 mai 1903. — 15 mars 1904.)

Les substances renfermant du plomb sont traitées par l'acide hydrofluosilicique. Le silicofluorure de zinc obtenu est traité par un nitrate afin de former du nitrate de plomb.

Procédé d'obtention de nitrate d'ammoniaque. W. Mills, à Londres. — (Br. américain 754668. 25 mai 1903. — 15 mars 1904.)

Les substances renfermant du plomb sont chauffées avec une solution d'acide hydrofluosilicique d'une densité de 1,80. On ajoute un nitrate à la solution de silicofluorure de plomb et le nitrate de plomb formé est traité par le fluorure d'ammonium.

Procédé pour l'obtention de chromates alcalins. P. Spence et Sons, à Manchester. — (Br. américain 747255. — 20 octobre. — 15 décembre 1903.)

On calcine un mélange de minerai de chrome, de chaux et d'un carbonate alcalin. Il faut qu'il y ait 1 molécule de ce dernier et au moins 1 molécule de chaux pour 2 molécules d'acide chromique extractible. On reprend par l'eau et on fait passer dans le mélange boueux de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, de façon à dissoudre les chromates alcalins et le chromate de chaux, mais non pas le chromate de magnésium. On filtre, traite de nouveau par l'acide carbonique et l'ammoniaque, filtre de nouveau et chasse l'ammoniaque de la solution par l'ébullition.

Procédé pour l'obtention de sulfate de baryum et de chlorure de zinc. W.-D. Gilman, à Roland Park, Md. — (Br. américain 746954. — 20 février 1899. — 15 décembre 1903.)

On mélange des solutions aqueuses de sulfure de baryum et de chlorure de zinc et, dans la solution de chlorure de baryum séparée par filtration, on ajoute du sulfate de zinc.

Obtention d'engrais au moyen de l'apatite.. W. Palmaer, à Stockholm, Suède. — (Br. américain 748523. — 23 décembre 1902. — 29 décembre 1903.)

On électrolyse une solution renfermant du chlorate et du perchlorate de sodium, on obtient ainsi à l'anode une solution acide qu'on fait réagir sur le phosphate minéral, puis on ajoute la solution alcaline formée à la cathode, afin de précipiter le phosphate bi-calcique.

Appareil pour l'obtention d'oxygène et d'azote au moyen de l'air liquide. Horace Dumars, à Glenridge, N.-J. — (Br. américain 749040. — 19 décembre 1902. — 5 janvier 1904.)

Obtention de blanc de plomb. John James, à Philadelphie. — (Br. américain 750541. — 10 mai 1902. — 26 janvier 1904.)

On fait un mélange d'eau acidulée et d'oxyde de plomb, tout le plomb métallique passe à l'état de sel, on chauffe et traite par l'acide acétique et l'acide carbonique. Lorsque tout l'oxyde de plomb est transformé en carbonate, on soumet à l'action de l'oxygène.

Procédé de production du nitrate d'ammonium. Emil Naumann, à Cologne. — (Br. américain 764251. — 3 mars. — 5 juillet 1904.)

On concentre une solution contenant du nitrate de sodium et du sulfate d'ammonium, il se dépose du sulfate de sodium que l'on sépare de la liqueur-mère chaude, cette dernière, par refroidissement, abandonne un sulfate double de sodium et d'ammonium, on sépare de nouveau la liqueur-mère qui, par un refroidissement accéléré, mais sans agitation, laisse déposer un sel constitué presque uniquement par du nitrate d'ammonium que l'on peut, du reste, raffiner au point voulu.

Procédé d'obtention du sulfate de cuivre. Gustave Gin, à Paris. — (Br. américain 765000. — 5 mars 1903. — 12 juillet 1904.)

Les minerais sulfurés ou les mattes sont grillés de façon à éliminer complètement le soufre, puis, après refroidissement, on soumet la masse à l'action des gaz du grillage, de façon à former du sulfate de cuivre et du sulfate de fer, on lessive et la solution est traitée par une nouvelle quantité de la masse grillée, afin de compléter l'oxydation et former du sulfite de cuivre et du peroxyde de fer qui est précipité.

Appareil de dénitration. R. Evers, à Förde. — (Br. américain 767335. — 28 août 1902. — 9 août 1904.)

Installation pour la fabrication de l'acide sulfurique. Adolph Zanner, à Bruxelles. — (Br. américain 768108. — 14 mai 1903. — 23 août 1904.)

Obtention de composés barytiques et de sels de Glauber. W.-D. Gilman, à Sweetwater Ten. — (Br. américain 770963. — 28 décembre 1903. — 27 septembre 1904.)

Les minerais barytiques sont broyés, puis chauffés dans une solution de bisulfate de soude, on sépare la solution et ajoute une solution sodique alcaline pour précipiter les impuretés, on filtre et concentre pour séparer par cristallisation, le sel de Glauber.

Procédé de calcination du sulfate d'alumine, etc. A.-E. Cummer, à Cleveland, Ohio. — (Br. américan 769534. — 24 janvier 1903. — 6 septembre 1904.)

PRODUITS ORGANIQUES

Procédé de préparation d'acides barbituriques dialkylés. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 750627. — 23 octobre 1903. — 26 janvier 1904.)

On condense, au moyen d'alcoolates alcalins, la guanidine avec des éthers dialkylcyanoacétiques et on sépare ensuite, au moyen de l'acide sulfurique chaud, les deux groupes imino en position 2-4 dans la 5-dialkyl-2-4-diimino-6-oxypyrimidine qui avait pris naissance.

Dérivés acidylés des éthers de l'acide sulfigallique. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 751216. — 9 novembre 1903. — 2 février 1904.)
Ces nouveaux dérivés sont insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils ont une coloration jaune ou brune, sont insipides et possèdent des propriétés purgatives.

Procédé de préparation de matières albuminoïdes solubles dans l'eau. Bauer et Cie, à Berlin. — (Br. américain 750945 et 751428. — 26 mai 1903. — 2 février 1904.)
On obtient des albuminoïdes insolubles dans l'eau, mais solubles dans les alcalis en composés solubles en les combinant aux sels alcalins d'acides gras ou d'acides gras substitués comme les acides hexite-phosphoriques.

Obtention d'acide dialkyl-barbiturique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 751724. — 3 novembre 1903. — 9 février 1904.)
L'acide di-éthylbarbiturique est obtenu en condensant la sulfoürée avec l'éther éthylique de l'acide di-éthylcyanoacétique au moyen de l'éthylate de sodium et séparant ensuite, au moyen d'acide sulfurique chaud, le groupe imino qui, dans le produit obtenu, la diéthyl-2-sulfo-4-imino-6-oxypyrimidine, occupe la position 4. Puis, par traitement à l'acide nitrique, on désulfurise la 5-diéthyl-2-sulfo-4-6-dioxypyrimidine.

Procédé de préparation d'anhydrides. Badische anilin und Soda Fabrik, Ludwigshafen. — (Br. américain 752947. — 13 novembre 1902. — 23 février 1904.)
On fait réagir le sel de sodium de l'acide chlorosulfonique sur l'acétate de sodium, par exemple, lorsqu'on a en vue l'obtention de l'anhydride acétique.

Obtention d'acides organiques. N. Zelinski, à Moscou. — (Br. américain 752744. — 26 décembre 1902. — 23 février 1904.)
Le pétrole est transformé en dérivé chloré, que l'on traite ensuite par le magnésium et l'acide carbonique.

Procédé pour l'obtention de produits de condensation au moyen d'acides phtaliques bromés, d'acides dicarboxyliques et de naphtols. A. Denguine et S. Levinsohn, à Genève. — (Br. américain 753372. — 5 juin 1903. — 1er mars 1904.)
On fond ensemble les acides dicarboxyliques, phtaliques bromés et les naphtols en présence d'acide borique ; puis les acides ainsi obtenus sont, au moyen de l'acide sulfurique, transformés en oxynaphtacènequinones bromées.

Procédé de préparation de chloroforme. A.-W. Smith, à Cleveland. — (Br. américain 753325. — 9 octobre 1902. — 1er mars 1904.)
Le sulfure de carbone est transformé, au moyen de chlorure de soufre, en tétrachlorure de carbone que l'on traite par l'eau et un métal tel que le fer.

Procédé de préparation de la vanilline. Warner Chemical Co, à Carteret, N.-Y. — (Br. américain 755164. — 18 juin 1903. — 8 mars 1904.)
On dissout l'acétoisoeugénol dans l'éther d'un acide gras, puis on l'oxyde au moyen d'une solution d'acide chromique. On purifie l'acétovanilline formée et on libère la vanilline.

Procédé d'obtention d'un composé phosphoré organique. S. Posternak, à Meudon. — (Br. américain 754803. — 21 mars 1902. — 15 mars 1903.)
Pour extraire le composé phosphoré assimilable renfermé dans les substances alimentaires végétales, on traite, par exemple, les tourteaux de graines oléagineuses par un alcali afin de détacher les composés aleuroniques, puis par un acide minéral ; on filtre, ajoute au filtrat le sel d'un métal lourd, le sel d'une terre alcaline, puis le sel d'un métal alcalin, traite par H^2S, filtre et concentre. On obtient ainsi une poudre blanche soluble dans l'eau, contenant plus de 20 % de phosphore, constituée par un mélange de sels acides du composé $C^2H^8P^2O^9$.

Procédé d'obtention d'acides organiques péroxydés. Alph.-M. Clover, à Ann-Harbor Mich. — (Br. américain 768562. — 26 décembre 1903. — 23 août 1904.)
A du peroxyde d'hydrogène, on ajoute un acide dibasique pulvérisé, tel que de l'acide succinique, par exemple, et l'on agite jusqu'à ce qu'il y ait précipitation.

Composé antiseptique. Alph.-M. Clover, à Ann-Harbor Mich. — (Br. américain 768561 et 768563. — 17 septembre 1903. — 23 août 1904.)
Ce composé est obtenu au moyen l'acide succinique et du peroxyde d'hydrogène, c'est un corps cristallin, incolore, contenant environ 6,8 % d'oxygène actif, il est modérément soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et l'éther acétique, peu soluble dans l'éther et insoluble dans le chloroforme et la benzine. Il se ramollit à 115° C. et fond complètement à 128° C. avec décomposition et dégagement de gaz constitué principalement par de l'acide carbonique, c'est un germicide qui possède le plus grand pouvoir immédiatement après avoir été dissous dans l'eau. Sa solution aqueuse se décompose lentement en acide succinique et peroxyde d'hydrogène. Il libère l'iode d'une solution acidulée d'iodure de potassium. Il transforme en permanganates les sels manganeux.

Procédé de production de polychloral. S. Gaertner, à Halle s/S. — (Br. américain 768744. — 6 mai. — 30 août 1904.)
A du chloral, on ajoute de la pyridine goutte à goutte en agitant et en refroidissant jusqu'à solidification de la masse, que l'on divise et traite par l'acide chlorhydrique, on sépare le résidu que l'on lave et sèche. On obtient ainsi une substance légèrement volatile, anesthésique et hypnotique, lentement soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool plus rapidement soluble à chaud, tandis qu'il se forme de l'hy-

drate ou de l'alcoolate de chloral. Cette substance peut se volatiliser sans fondre ; les alcalis la transforment en chloroforme et acide formique.

Procédé de préparation d'acide cyanhydrique. W. Fels, à Hönningen-s/R. — (Br. américain 764443. — 23 mars 1903. — 5 juillet 1904.)

Les cyanures ferreux sont transformés en cyanure ferrique, puis on les traite par des composés mercuriques et un sel métallique dont ni l'hydrate, ni l'oxyde, ni le carbonate ne décomposent les composés mercuriques. On sépare la solution de cyanure mercurique formée et on la décompose par distillation en présence d'un acide.

Procédé de préparation de cétones cycliques. Chuit, Naef et Cie, à Genève. — (Br. américain 765459. — 9 février 1903. — 19 juillet 1904.)

Ces cétones sont obtenues en traitant par un acide concentré les pseudoionones hydrolisées et leurs isomères, lavant à l'eau le produit de la réaction et purifiant par distillation.

Métatolylsemicarbazide. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 765164. — 2 avril. — 19 juillet 1504.)

La nouvelle métatolylsemicarbazide ayant la formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ AzH - AzH - CO\ AzH^2 & (3) \end{cases}$$

se présente sous la forme de cristaux bleus brillants, peu fusibles à 183-184° C., ils sont peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, insolubles dans l'éther ; ils réduisent les solutions de nitrate d'argent.

Obtention de produits parfumés. E. Knœvenagel, à Heidelberg. — (Br. américain 767291. — 21 septembre 1903. — 9 août 1904.)

Le produit de la condensation du citral avec l'éther acéto-acétique est chauffé pendant plusieurs heures à une haute température, puis inverti par un traitement à l'acide sulfurique. On verse sur la glace le produit obtenu, traite par l'éther, distille dans un courant de vapeur d'eau, décante l'eau et fractionne par distillation.

Dérivés de la xanthine. C.F. Boehringer et Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 767352. — 6 mai 1903. — 9 août 1904.)

On obtient un acide 8-xanthinecarboxylique en traitant une 8-trichlorométhylxanthine avec un agent susceptible de remplacer le groupement trichlorométhylique par un groupement carboxylique.

On chauffe, par exemple, la trichlorométhylthéobromine avec de l'alcool éthylique, jusqu'à ce que l'éther de l'acide théobrominecarboxylique se soit formé. On le saponifie par un alcali, sépare le sel de soude que l'on acidule au moyen d'un acide minéral, de façon à séparer l'acide carboxylique.

L'acide théobrominecarboxylique ainsi obtenu cristallise en petites aiguilles fondant à 345° C. Il est difficilement soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther acétique.

Préparation de la xanthine. C.-F. Boehringer et Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 767353. — 6 janvier 1903. — 9 août 1904.)

La thioxanthine est mise en suspension dans l'acide chlorhydrique fumant, on maintient le mélange à la température ordinaire, on agite et ajoute une solution de nitrite de sodium, puis de l'eau pour diluer, on chauffe ensuite le tout au bain-marie.

Préparation de la xanthine. C.-F. Boehringer et Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 767354. — 6 janvier 1903. — 9 août 1904.)

La thioxanthine est chauffée en solution neutrée avec du peroxyde de manganèse. La solution chaude est rendue faiblement alcaline, puis on acidule au moyen d'un acide tel que l'acide acétique.

Préparation de la xanthine. C.-F. Boehringer et Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 767353. — 6 janvier 1903. — 9 août 1904.)

La thioxanthine est dissoute dans de l'eau additionnée de soude caustique, on ajoute à froid du peroxyde d'hydrogène, puis de l'acide pour rendre la solution d'abord très légèrement et ensuite de l'acide acétique en quantité suffisante pour précipiter la xanthine.

ESSENCES — PARFUMS

Procédé pour la production d'acide acétylphénylglycine-o-carbonique. Dr D. Vorlaender et Dr C. Mumme, à Halle. — (Br. allemand 147633, du 22 novembre 1902.)

L'acide phényleglycine-o-carbonique se laisse facilement acétyler par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle en présence d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. L'addition d'acide accélère considérablement la réaction et empêche la formation de produits accessoires.

Procédé pour la production de pseudoionone par condensation du citral avec l'acétone en l'absence d'eau. Farbenfabriken vorm. Fiedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 147839, du 22 octobre 1901.)

La condensation est effectuée au moyen d'amides de métaux alcalins en l'absence d'eau. Ce procédé fournit un meilleur rendement en pseudoionone que le procédé de condensation usuel.

Procédé pour la production d'acides cyclohexènecarboniques et de leurs éthers. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brünning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 148206, du 26 septembre 1902.)

D'après le procédé décrit dans le brevet 148206 (voir ci-dessus), l'on obtient, dans la préparation des

acides oxycyclohexanecarboniques par réduction, des acides cyclohexènonecarboniques au moyen de sodium et d'alcool, comme produits accessoires, des acides cyclohexènecarboniques qui se forment par soustraction des éléments de l'eau aux acides oxycarboniques, soustraction due à l'action de l'éthylate sodique ou de la soude caustique. La même soustraction d'eau s'opère plus facilement et plus complètement en traitant les acides oxycyclohexonecarboniques ou leurs dérivés par certains agents acides, comme l'anhydride phosphorique, le chlorure de phosphore, le bisulfite de soude, etc. C'est ainsi que l'éther de l'acide diméthylcyclohexènonecarbonique fournit l'acide diméthylcyclohexènecarbonique :

CH^3
|
CH
HC — — CH. COOH
HC — — CH. CH^3
|
CH^3

Les acides cyclohexènecarboniques et leurs dérivés sont des parfums ou peuvent servir comme matières premières pour la production de parfums.

Procédé pour la production d'acides oxycyclohexanecarboniques et d'oxycyclohexanecarbinols. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s-M. — (Br. allemand 148207, du 26 septembre 1902.)

Les acides oxycyclohexanocarboniques et les oxycyclohexanecarbinols répondant à la formule générale

C
|
C — — C — COOH
HO. HC —
|
C

et

C
|
C — — C — CH^2. OH
HO. HC —
|
C

lorsqu'on traite les acides cyclohexènonecarboniques ou leurs éthers par les agents réducteurs.

Comme produits accessoires, on obtient les acides cyclohexènecarboniques et les carbinols cyclohexéniques et cyclohexaniques. Tous ces produits sont destinés à la parfumerie.

Procédé pour la production d'un alcool sesquiterpénique doué d'un arome fin. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik, à Holzminden. — (Br. allemand 149603, du 18 novembre 1902.)

En étudiant différentes huiles essentielles, les auteurs du brevet ont découvert un nouvel alcool sesquiterpénique doué d'un arome fin et persistant et auquel ils ont donné le nom de « farnesol ». On peut l'extraire de l'essence de musc, mais d'autres essences comme l'essence de tilleul ou les essences d'accacias (*acacia farnesiana, robinia pseudacacia, etc.*) en renferment aussi. Le farnesol s'obtient par distillation fractionnée de ces essences, éventuellement après saponification préalable. Mais, ainsi obtenu, le produit n'est pas pur. Pour le purifier, on traite les fractions bouillant entre 150 et 200° et qui renferment la majeure partie du nouvel alcool, par des anhydrides d'acides, par exemple, par l'anhydride phtalique, benzoïque, etc., et on saponifie les éthers ainsi obtenus.

Procédé pour la production d'aldéhydes p-halogène-o.nitrobenzoïques. Dr Franz Sacho, à Berlin. — (Br. allemand 149748, du 1er août 1902.)

On obtient ces aldéhydes en chauffant à l'ébullition la p-amino-o-nitrobenzaldoxime en solution aqueuse avec l'acide chlorhydrique ou bromhydrique et le chlorure ferrique. Le groupe oxime est éliminé, en même temps que le groupe amino est remplacé par un atome d'halogène.

Procédé pour la production d'aldéhydes p-halogène-o-nitrobenzoïques. Dr Franz Sacho, à Berlin. — (Br. allemand 149749, du 1er août 1902 ; addition au brevet 149748, du 1er août 1902.)

La formation d'aldéhydes nitrobenzoïques par l'action du chlorure ferrique et des acides halogénés sur les benzaldoximes correspondantes (voir le brevet précédent), peut s'expliquer en admettant que l'hydroxylamine qui se forme comme produit intermédiaire, est oxydé par le chlorure ferrique à l'état d'acide azoteux qui, à son tour, diazote le groupe amino. En effet, en diazotant directement l'aminonitrobenzaldoxime et remplaçant le groupe diazo par un halogène, l'on obtient, avec un très bon rendement la p-halogène-o-nitrobenzaldéhyde.

Procédé pour la production de camphène solide exempt de chlore. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. C. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 149791, du 9 août 1901.)

On obtient le camphène solide et exempt de chlore en faisant agir l'ammoniaque alcoolique à haute température sur le chlorhydrate ou le bromhydrate.

Procédé pour la production d'homologues de pseudoionone hydratée. Pierre Coulin, à Genève. — (Br. allemand 150771, du 6 février 1903.)

Les homologues de la pseudoionone hydratée s'obtiennent en faisant agir les acides minéraux concentrés sur les homologues de la pseudoionone. On ajoute l'acide par petites portions en quantité insuffisante pour la production de dérivés cyclés et en refroidissant fortement le mélange.

Procédé pour la production de quatre méthylionones isomères. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, à Holzminden. — (Br. allemand 150827, du 25 janvier 1903.)

Lorsqu'on fait agir sur le citral les homologues de l'acétone contenant un groupe méthyle et un groupe méthylène liés au carbonyle, on peut obtenir quatre homologues isomères de l'ionone. Le groupe aldéhyde du citral attaque non seulement le groupe méthyle, mais encore le groupe méthylène et chacun

des isomères ainsi formés peut donner naissance à deux isomères homologues de l'α-ionone et de la β-ionone. Lorsqu'on décompose ces homologues, on a donc affaire à ces isomères différents qui se distinguent par leur arome.

C'est ainsi que la méthylionone, obtenue d'après les brevets 75062 et 75120, représente un mélange de quatre isomères théoriquement possible. Il se trouve que deux de ces isomères, l'α-méthylionone et la β-méthylionone forment plus difficilement les dérivés hydrosulfonés décrits dans le brevet 106512, ce qui permet de les éliminer dès le début de la réaction. Comme matière première, on choisit, de préférence, les méthylionones préparées d'après les brevets 127424 et 133785 et qui sont déjà riches, soit en α-méthylionone, soit en β-méthylionone.

Procédé pour la production de vanilline ou autres aldéhydes aromatiques contenant un groupe phénol libre. C. Froger-Delapierre, à Courbevoie, Seine. — (Br. allemand 150981, du 26 février 1902.)

Les phénols ou leurs produits de substitution renfermant une chaîne latérale de groupe allyle ou propényle sont traités par l'oxygène en présence de terpènes ou de sesquiterpènes.

Procédé pour la production de pseudoionone hydrolysée et de ses homologues et pour transformation en cétones cycliques. Chuit, Naef et Cie, à Genève. — (Br. anglais 705, du 10 janvier 1903.)

La pseudoionone et ses homologues sont hydrolysés en laissant tomber goutte à goutte un acide minéral concentré dans la cétone bien refroidie. Le produit de la réaction abandonné pendant un certain temps à lui-même est jeté sur de l'eau glacée et lavé d'abord à l'eau, ensuite par une solution de soude.

On peut aussi employer avec avantage la lecosine pour laver le produit qui, après avoir été séché, est soumis à la distillation fractionnée. La pseudoionone hydrolysée distille entre 176 et 178°, à la pression de 9 millimètres. Densité, 0,960 à 15°. L'homologue méthylé bout entre 186 et 192° à la pression de 12 millimètres et a une densité de 0,950 à 20°.

Les produits hydrolysés peuvent être transformés en α et β-ionones cycliques contenant 1 molécule d'eau en moins en les jetant dans un excès d'acide sulfurique, phosphorique ou formique concentré.

CORPS GRAS. — SAVONS

Procédé pour modifier les huiles grasses par l'intervention de bactéries. Dr Eduard Meuzel, à Liegnitz. — (Br. allemand 149822, du 11 mars 1903.)

Les huiles sont soumises à l'action des bactéries dénitrifiantes en présence d'eau, de nitrates ou de nitrites et de sels nutritifs appropriés. Pendant toute la durée de l'opération, le mélange est bien aéré. Les huiles ainsi traitées se prêtent particulièrement à la production de dégras, de vernis, de mordants, etc.

Procédé pour modifier la consistance des huiles grasses, etc. Dr Salomon Akselrod, à Oberschöneweide, près Berlin. — (Br. allemand 150882, du 3 décembre 1901.)

Les huiles grasses sont traitées par le chlorure d'aluminium.

A la suite de ce traitement, elles s'épaississent et se solidifient et peuvent être employées avec avantage pour la production de vernis et de peintures à l'huile.

Procédé pour la production de stéarolactone au moyen d'acides oléique, isoléique, élaïdique, sulfostéarique et oxystéarique. Dr Alexis Shukoff, à Saint-Pétersbourg. — (Br. allemand 150798, du 13 décembre 1902.)

La stéarolactone s'obtient en traitant à la température de 60 à 90° un des acides susnommés par l'acide sulfurique en quantité telle que, pour chaque molécule d'acide gras, il y ait au moins 1 molécule d'acide sulfureux anhydre.

Procédé pour dédoubler les éthers des acides gras en alcools et en acides gras libres. Vereinigte Chemische Werke, Aktien-Gesellschaft, à Charlottenburg. — (Br. allemand 147757, du 25 septembre 1902 ; addition au brevet 145413, du 22 avril 1902.)

On traite les corps gras émulsionnés par des sels acides à la place des acides libres.

Procédé pour la production de savons non corrosifs contenant de l'oxygène actif. H. Geissler et Dr H. Bauer, à Stuttgart. — (Br. allemand 149335, du 9 mai 1903.)

A un savon ordinaire, on ajoute un sel alcalin ou ammoniacal de l'acide perborique ou d'un peracide organique réduit en poudre.

Procédé pour la production d'un savon alcoolique à point de fusion élevé. Arthur Wolff, à Breslau. — (Br. allemand 149793, du 6 juillet 1900.)

On ajoute 6 à 20 % de savon de soude solide à de l'alcool fort.

Procédé pour la production de solutions de savons métalliques. Dr G.-A. Raupenstrauch, à Vienne. — (Br. allemand 148799, du 4 mars 1902.)

Des solutions de savons alcalins additionnées de phénols, crésols, etc., sont traitées par des sels métalliques en solution aqueuse. Suivant la proportion de sel métallique, on obtient des sels métalliques solubles ou insolubles.

Procédé pour transformer en une poudre sèche les huiles et les graisses. G.-B. Lœffler, à Londres. — (Br. anglais 1788, du 24 janvier 1903.)

Pour transformer les huiles en une poudre sèche, on les traite par un agent absorbant approprié sucre, dextrine, caséine, chaux, magnésie, soude, potasse — et on soumet le mélange à l'action de la vapeur surchauffée. Le produit est évaporé à siccité dans le vide et pulvérisé.

Procédé pour le traitement des lessives de savon résiduaires. S. Turner et J. Turner, de la Fabrique J. Turner, Calder Dale Grease Works, Sowerby Bridge, Yorkshire. — (Br. anglais 4420, du 25 février 1903.)

Les lessives résiduaires de toute sorte traversent, à l'état chaud, une série de tonneaux où elles laissent déposer les matières solides qu'elles tiennent en suspension, et sont ensuite traitées par un courant d'air finement divisé pour abaisser la température et oxyder les matières susceptibles d'être oxydées dans ces conditions.

On peut ajouter aux lessives de la terre fine, etc., pour faciliter la clarification. Les lessives épurées sont traitées par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ou par un sel métallique en solution aqueuse. Après dépôt, on décante le liquide clair et on soumet le résidu à la presse. Le liquide acide est neutralisé par un alcali ou par du calcaire.

SUCRES. — AMIDON

Procédé pour l'obtention de la lévulose ou sucre de fruit au moyen de racines de chicorée. Wilhelmine-Louise Nicolai, née Wesche, à Halberstadt. — (Br. allemand 143510, du 29 octobre 1901.)

L'extrait aqueux des racines de chicorée est acidulé et chauffé pour précipiter les matières albuminoïdes et gommeuses, et la solution d'inuline qui en résulte est saccharifiée par les acides étendus comme à l'ordinaire. Le liquide saccharifié est traité par la chaux. Le lévulosate de chaux se précipite, tandis que le dextrosate de chaux — s'il y en a — reste en solution. Le lévulosate de chaux est séparé par le filtre et soumis au traitement usuel.

Procédé pour purifier le saccharose et le protéger contre l'immersion au moyen de chaux. Moritz Weinrich, à Yonkers, New-York. — (Br. allemand 144574, du 30 septembre 1902.)

Le saccharose brut est mélangé avec 2 à 5 % de chaux éteinte finement pulvérisée, et le mélange est chauffé et bien aéré. Après ce traitement, on élimine les matières non sucrées, soit en lavant les cristaux de sucre et de sucrate de chaux avec un peu d'eau, soit en faisant dissoudre toute la masse et éliminant la chaux comme à l'ordinaire.

Procédé pour régler la sursaturation dans la cuisson des sirops sucrés purs, en particulier des sirops épais. Dr Hermann Classen, à Dormagen. — (Br. allemand 144787, du 17 avril 1902 ; addition au brevet 117531, du 12 février 1899.)

Le réglage se fait suivant un tableau de teneur en eau spécialement dressé pour les sirops à quotient de pureté élevé (91 à 93).

Procédé et appareil pour le traitement des jus sucrés. Edmond Loumeau, à Plaines-Wilhelms, dite Curepipe, île de Saint-Maurice. — (Br. allemand 148029, du 31 octobre 1900.)

Le procédé consiste à extraire le sucre par congélation des jus sucrés préalablement purifiés. La congélation se fait au moyen d'air liquide.

Appareil pour la saturation automatique et ininterrompue des jus sucrés. Haus Mathis, à Ottleben. — (Br. allemand 149019, du 9 janvier 1903.)

La cuve de saturation est munie d'une ouverture d'écoulement et d'un flotteur qui ferme ou ouvre automatiquement le robinet qui amène le gaz de saturation, suivant le niveau du jus.

Procédé pour la production d'une masse sucrée sèche. Aubin Ollier, à Bordeaux. — (Br. allemand 148668, du 10 octobre 1901.)

Le sirop obtenu par cuisson à la pression de 370 à 330 millimètres de mercure et ne renfermant pas plus de 8 % d'eau est chauffé dans une cuve munie d'agitateurs à la température initiale de 98° et à la pression de 700 millimètres.

Procédé pour la production de sucre de colonies au moyen de sucre de betterave. Dr Heinrich Winter, à Charlottenburg. — (Br. allemand 149380, du 31 octobre 1902 ; addition au brevet 147627, du 28 février 1902.)

Pour obtenir la solution de sucre interverti, on se sert d'ammoniaque, de baryte caustique ou de strontiane.

Epuration des jus sucrés. J. Mc. Glashau, Cawnpore, Indes anglaises. — (Br. anglais 23779, du 31 octobre 1902.)

Les jus sucrés, jus bruts ou mélasses sont ensemencés avec des microorganismes en culture pure ou en mélanges qui n'ont pas la propriété d'intervertir le saccharose ou ne l'ont que dans une proportion minime, mais qui possèdent, par contre, la faculté de dédoubler le sucre interverti en alcool et en acide carbonique.

Parmi ces microorganismes, l'inventeur cite les saccharomycètes, les schizosaccharomycètes, le saccharomyces apiculatus, et les variétés de Torula, comme le saccharomyces octosporus.

L'ensemencement peut se faire après la diffusion, après la clarification ou après l'évaporation. L'alcool formé est récupéré par distillation.

Procédé de clairçage des masses renfermant des cristaux de sucre. C.-A. Spreckels et C.-A. Kern, à New-York, N.-Y. — (Br. américain 747256. — 28 juin 1902. — 15 décembre 1903.)

On mélange les cristaux de sucre avec un défécant sulfoné, puis on sépare cet agent avec les impuretés qu'il peut entraîner, puis on traite la masse par une substance qui ne peut dissoudre le sucre, mais dissout le défécant employé.

Procédé de purification du sucre. C.-A. Sprechels et C.-A. Kern, à New-York, N.-Y. — (Br. américain 346891. — 2 juillet 1902. — 15 décembre 1903.)
Le sucre impur est mélangé à une solution d'un acide sulfoné gras dans un hydrocarbure.

Procédé de traitement de la canne à sucre. M. Weinrich, à Yonkers, N.-Y. — (Br. américain 747520. — 25 septembre. — 22 décembre 1903.)
La canne à sucre est divisée dans le sens des fibres et traitée par une solution chaude renfermant de la chaux.

Procédé de défécation des jus sucrés. W.-S. Salisbury, à South Pioux City. Nebr. — (Br. américain 748313. — 25 février. — 29 décembre 1903.)
A 400 litres de jus sucré ou sirop, on ajoute 30 grammes d'alun, on fait bouillir et sépare les impuretés qui montent à la surface.
Dans le brevet 748314, le même auteur revendique dans le même but l'addition de bicarbonate de soude et de sucre (!) au jus sucré ou sirop préalablement additionné d'alun.

Procédé de purification électrolytique des jus sucrés. A. Kollrepp et A. Wohl, Berlin. — (Br. américain 751179. — 10 juin 1902. — 2 février 1904.)
Les jus et les solutions sucrées sont additionnés de saccharate de plomb et électrolysés. Les dépôts obtenus sont transformés de nouveau en saccharate par traitement au moyen de solutions alcalines sucrées.

EXPLOSIFS

Procédé pour la production de gélatines explosives. Karl Kaiser, à Berlin. — (Br. allemand 144846, du 26 avril 1902.)
On obtient des gélatines explosives très énergiques en saturant d'acétylène les liquides qui servent à gélatiniser la masse explosive.

Explosif du type Sprengel. Wassili Kirsanoff, à Taganrog, Russie (Br. allemand 150113, du 10 novembre 1901.)
Un mélange de 70 parties en poids de chlorate de potasse et de 20 parties de permanganate de potasse est traité par 9 parties d'essence de térébenthine et 1 partie de phénol. Cet explosif est plus fort et plus maniable que l'explosif du type Sprengel.

Procédé pour désacidifier rapidement et pour stabiliser le coton-poudre, le coton à collodion, etc. Johannes Selwig, Fabrique Selwig et Lange, à Brunswick. — (Br. allemand 150319, du 30 mars 1902.)
Le procédé pour désacidifier et stabiliser la cellulose nitrée, etc., consiste à soumettre le produit à l'action de la vapeur d'eau dans un appareil centrifuge. L'eau tenant en solution les acides et les produits de décomposition est ainsi rapidement éliminée.

Explosif. H. Dreany, à Ontario, Canada. — (Br. anglais 26802, du 4 décembre 1902.)
Cet explosif est formé par 10 à 15 $^0/_0$ de nitrobenzine, 10 à 15 $^0/_0$ de résidus de pétrole, 70 à 80 $^0/_0$ de nitroglycérine. La force brisante de cet explosif peut être affaiblie par l'addition de nitrate de soude et de matières ligneuses. Il convient d'abord de mélanger la nitroglycérine avec les résidus de pétrole à la température de 40° environ et d'ajouter ensuite la nitroglycérine.

Explosif de sûreté. H. Poetter, à Dortmund. — (Br. anglais 21189, du 29 septembre 1902.)
On obtient cet explosif en mélangeant 82,6 p. de nitrate d'ammoniaque, 1 partie de dinitrobenzène, 11,5 p. de curcuma et 4,8 p. d'oxalate de cuivre.

Explosif perfectionné. A. Hough, à New-York. — (Br. anglais 21171, du 29 septembre 1902.)
On fait dissoudre de l'amidon ou un autre hydrate de carbone approprié dans l'acide nitrique et le composé nitré est précipité en faisant passer dans la solution un courant d'anhydride sulfurique. Le produit obtenu est séparé par le filtre, lavé, neutralisé et séché.

Production d'explosif de sûreté. F. Schachtebeck, à Foerde, près Grevenbrück. — (Br. anglais 22645, du 17 octobre 1902.)
Le procédé breveté constitue un perfectionnement apporté au procédé décrit dans le brevet 11325 (1902). On commence par préparer une gelée au moyen de dextrine, de gélatine, de glycérine et d'eau. Dans cette gélatine, on fait dissoudre du nitrate d'ammoniaque et, à la solution refroidie, on ajoute de la nitroglycérine. Le tout est mélangé avec de l'amidon, de la cellulose pulvérisée, etc.

Nouvel explosif. Wassily Kirsanoff, à Taganrog, Russie. — (Br. américain 763675. — 25 avril 1902. — 28 juin 1904.)
Chlorate de potassium, 70 $^0/_0$; permanganate de potassium, 20 $^0/_0$; térébenthine, 9 $^0/_0$; acide phénique, 1 $^0/_0$.

Composé explosif. C.-M. Hall, à Niagara Falls. (Br. américain 763665. — 22 août 1903. — 28 juin 1904.)
Mélange finement pulvérisé de nitrate d'ammonium et d'un alliage cassant d'aluminium, de fer et de silicium.

Composé explosif. C.-M. Hall, à Niagara Falls. — (Br. américain 763666. — 5 septembre 1903. — 28 juin 1904.)
Ce composé renferme du silicium à un état facilement oxydable et un agent d'oxydation.

Poudre sans fumée. W.-H. Simpson, à Pevria, Ill. — (Br. américain 765999. — 23 mars. — 26 juillet 1904.)
On mélange 37 parties de chlorate de potasse avec 25 grammes de cyanure jaune de potassium et on

en fait une pâte avec de l'eau, puis on ajoute 8 parties de soufre en suspension dans l'éther et 30 parties d'acide tannique rendu pâteux au moyen d'alcool. On fait du tout un mélange intime et on divise en donnant la forme désirée.

Explosif. NORBERT CEIPEK, à Vienne (Autriche). — (Br. américain 768512. — 17 mars. — 23 août 1904.)
Mélange formé de 80 parties de nitrate d'ammonium, 10 parties de nitrate d'aniline, 5 parties de nitrate de potassium et 5 parties d'acide picrique.

Explosif. Hans von DAHMEN, à Vienne. — (Br. américain 770046. — 7 mars. — 13 septembre 1904.)
Cet explosif est constitué par du nitrate d'ammonium, de l'aluminium en grains et du nitrotoluène.

Explosif. Hans von DAHMEN, à Vienne. — (Br. américain 770047. — 12 avril. — 13 septembre 1904.)
Les explosifs à base de nitrate d'ammonium, renfermant un corps à point de fusion inférieur au point de décomposition du nitrate d'ammonium, sont soigneusement mélangés, puis comprimés et enfin plongés dans le bain chaud du composé fusible et abandonné au refroidissement.

Hydrate de carbone nitré. Arthur HOUGH, à Dover, N. Y. — (Br. américain 751076. — 13 juin 1903. — 2 février 1904.)
Cet hydrate de carbone est fortement nitré, il répond à la formule $C^{12}H^{12}(AzO^2)^8O^{10}$ est très stable et possède un pouvoir explosif considérable. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune orange soyeuse au toucher. Il est dépourvu de structure cristalline, insoluble dans l'éther, l'alcool et l'ammoniaque diluée, soluble dans le mélange éther-alcool et dans l'éther acétique, difficilement soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Composition pyrotechnique. Marius MAGNARD, à Salaise. — (Br. américain 759387. — 12 janvier. — 10 mai 1904.)
On mélange 5 kilogrammes de gomme arabique et 5 kilogrammes de carbonate de magnésium et l'on chauffe à 50° C. dans 5 litres d'eau, on ajoute 1 kilogramme de phosphore blanc et laisse refroidir à 25° C. en agitant incessamment, enfin on ajoute 2,500 kil. d'ocre rouge et 3 kilogrammes de chlorate de potassium puis on réduit le tout en poudre.

Explosif. W. M. SPORE, à Argenta, Ill. — (Br. américain 762446. — 16 octobre 1903. — 14 juin 1904.)
Des matières cellulosiques telles que le centre des épis de maïs, sont mélangées à du chlorate de potasse et à un liant formé de térébenthine nitrée.

Explosif. E. STEELE, Mill Valley, Cal. — (Br. américain 762447. — 16 novembre 1903. — 14 juin 1904.)
Cet explosif est un mélange de deux substances susceptibles de réagir chimiquement avec une grande violence. L'une soluble dans l'eau est recouverte d'une couche de la seconde substance dissoute préalablement dans un solvant volatil. On emploie par exemple le chlorate de potasse recouvert d'une couche d'acide phtalique nitré.

Purification de la nitrocellulose. DU PONT, à Wilmington, Del. — (Br. américain 762757. — 5 mars. — 14 juin 1904.)
La nitrocellulose est traitée par un liquide saturé de gaz qui ultérieurement se dégage en traversant la nitrocellulose à purifier.

Nouvel explosif. BOAZ D. PIKE, à San Francisco, Cal. — (Br. américain 751751. — 10 octobre 1903. — 9 février 1904.)
Les sels métalliques oxygénés qui entrent dans la composition des explosifs renfermant en même temps du charbon et du soufre, sont préalablement pulvérisés et recouverts d'une couche d'huile de noix de Chine.

Nouvel explosif. HEINRICH PŒTTER, à Dortmund. — (Br. américain 751807. — 20 novembre 1902. — 9 février 1904.)
Cet explosif se compose de 82,7 nitrate d'ammonium, 11,7 curcuma, 4,8 oxalate de cuivre et 1 de dinitrobenzol.

Composition pour allumettes. J. A. WONDELF, Millwaukee, Wis. — (Br. américain 754265. — 28 août 1903. — 8 mars 1904.)
Chlorate de potassium 2 parties, sulfure d'antimoine 1 partie, nitrate de plomb 1 partie, phosphore amorphe 1/2 partie, charbon végétal 1/2 partie, bichromate de potasse 0,3, et colle, quantité suffisante.

Composition pour allumettes. F. E. GRIMM, à Utica, N. Y. — (Br. américain 755653. — 11 janvier. 29 mars 1904.)
Dans cette composition il entre de la colle, de l'oxyde de zinc, du verre pilé, du benjoin, de l'hyposulfite de plomb, du phosphore amorphe, de la fleur de soufre et du chlorate de potassium.

Explosif. J. TOLLUER, à New-York. — (Br. américain 757693. — 29 juillet 1903. — 19 avril 1904.)
On fait un mélange de nitrate de potasse 15, nitrate de soude 30, soufre 15, tan épuisé 20 et fumier de cheval 20 %.

Composition explosive. J. P. ARNOLD, à Colfax, Ill.— (Br. américain 757713. — 18 octobre 1902. — 19 avril 1904.)
Cette composition est un mélange de chlorate de potasse, cyanure jaune de potassium, salpêtre, soufre et tanin. Le tanin est d'abord dissous dans l'alcool, après évaporation de ce dernier le tanin se dépose à la surface des substances insolubles.

BREVETS DIVERS

Savon médicamenteux. R. Reiss, à Charlottenburg. — (Br. américain 760018. — 14 novembre 1903. 17 mai 1904.)

On incorpore un acide gras dans un hydrocarbure, puis on ajoute une quantité de lessive caustique insuffisante pour saturer complètement ; on chauffe jusqu'à ce que toute l'eau soit évoporée et on incorpore une substance médicamenteuse.

Composé insecticide. O.-D. Goodell, à Baltimore, Md. — (Br. américain 763431. — 26 juillet 1897. — 28 juin 1904.)

Mélange de sulfure de baryum, silicate de potassium et de baryum et oxyde de potassium et de baryum.

Procédé de séparation du graphite de sa gangue. J.-D. Darling, à Philadelphie. — (Br. américain 763859. — 28 avril. — 28 juin 1904.)

Le minerai pulvérisé est mélangé à de l'eau et de l'huile puis on lave sur un tamis au moyen d'eau courante. Le tamis ne laisse pas passer le mélange d'huile et de graphite.

Désulfuration des huiles. O.-P. Amend, à New-York. — (Br. américain 764099 — 25 février 1903. — 5 juillet 1904.)

Les acides sont neutralisés puis on traite les huiles sulfurées par de l'hydroxyde de cuivre, le sulfure de cuivre formé est transformé en présence d'air, de sulfite de fer et d'hydroxyde de fer en sulfite de cuivre soluble que l'on sépare.

Composition pour bains sulfureux. W. Matzka, à Brunswick. — (Br. américain 766154.— 8 mars. 26 juillet 1904.)

On dissout du foie de soufre dans le distillat obtenu en traitant par la vapeur les aiguilles de pin, puis on traite par l'alcool afin de dissoudre les huiles essentielles et le foie de soufre et séparer les substances étrangères (?) On ajoute ensuite à la solution alcoolique des huiles de conifères et de la térébenthine.

Procédé de purification de la viscose. C.-F. Cross, à Londres. — (Br. américain 763265.— 9 novembre 1903. — 21 juin 1904.)

A une solution de viscose, on ajoute une solution de bicarbonate de sodium. Le précipité formé est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium et ensuite avec une solution de sulfite de sodium ou d'un sel neutre. On redissout ensuite le précipité dans une lessive alcaline.

Procédé de transformation de la cellulose en sucre fermentescible. — (Br. américain 763472. — 26 mars. — 28 juin 1904.)

La sciure de bois est traitée en vase clos par l'acide sulfureux. Lorsque le mélange renferme pour cent de sciure 60 à 70 % d'eau et 30 % d'acide sulfureux, on porte la température à 120-160° C. de chauffe jusqu'à ce que la transformation soit complète. La pression ne doit pas s'élever au-dessus de 3 atmosphères.

Procédé pour dissoudre la cellulose nitrée. J. Kitsee, à Philadelphie, Pa. — (Br. américain 764943 et 767944. — 15 avril. — 16 août 1904.)

La cellulose nitrée est soumise à l'action des vapeurs d'acide acétique.

Production de cellulose amorphe (?). J. Kitsee, à Philadelphie. — (Br. américain 767822. — 16 juillet 1902. — 16 août 1904.)

Une surface fibreuse, une feuille de papier est recouverte d'une couche huileuse ou grasse sauf en quelques points réservés, on soumet ensuite à l'action d'un mélange nitrant. Les points réservés seuls sont transformés en cellulose soluble.

Manteaux pour incandescence. Achille Plaissetty, à Paris. — (Br. américain 768073. — 9 mai 1902. — 23 août 1904.)

On fait des fils de nitrocellulose que l'on sèche et dénitre, puis on les imprègne d'une solution de sels des terres rares et on traite par l'ammoniaque pour transformer ces sels en hydroxydes, on lave et sèche.

Procédé pour rendre indélébile l'écriture pour laquelle on a employé des encres aux couleurs d'aniline. M.-H. Chapin, à Bridgeport, Conn. — (Br. américain 749684. — 28 septembre 1900. — 14 janvier 1904.)

Le papier qui doit recevoir l'écriture est préalablement traité par un mordant tel que l'acide tannique.

Procédé de préservation du bois. G.-W. Gordon, à Philadelphie. — (Br. américain 751981. — 20 juin 1903. — 9 février 1904.)

Les bois sont imprégnés d'une solution renfermant de la chaux, du sucre et de la glycérine.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — PARFUMERIE

Procédé de séparation des composants liquides des graisses et cires, par Bréda, rep. par Assi. — (Br. 327064. — 6 décembre 1902. — 14 mars. — 13 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières grasses ou cires par l'acétone et séparer les matières non dissoutes, puis à précipiter par de l'eau les composés liquides dissous dans l'acétone.

Procédé nouveau de fabrication rapide et facile des savons transparents dits à la glycérine, par Ruch, rep. par Bigot et Prévost. — (Br. 327293. — 13 décembre 1902. — 23 mars. — 18 juin 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant à neutraliser une solution alcoolique titrée de soude. chauffée à 70-80° C. par des acides gras.

Fabrication des parfums de fleurs avec certains éthers, par Bitt. Gesellschaft mit. beschränkter Haftung, rep. par Nauhardt. — (Br. 327467. — 18 décembre 1902. — 30 mars. — 24 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger des éthers d'acide anthranilique, salicylique, myristinique et d'alcools des terpènes.

Description. — *Exemple* : 1° 2 grammes d'éther de l'acide anthranilique et du géraniol sont mélangés avec 98 grammes de nitrobenzène ; 2° 5 grammes d'éther anthranilique du citronnellol sont dissous dans 150 grammes d'alcool (odeur de rose) ; 3° 1 partie de jasmin artificiel, 1 partie d'acacia artificiel, 2 parties éther d'acide salicylique et de géraniol (odeur de fleur de cerisier).

Neutralisation des huiles et graisses, particulièrement des huiles de coco, par Société anonyme des savonneries de la Méditerranée. — (Br. 327581. — 23 décembre 1902. — 2 avril. — 27 juin 1903.)

Objet du brevet. — Soumettre à l'action d'un courant d'air un mélange d'huile et de chaux, ce mélange étant porté à la température la plus élevée que l'huile puisse supporter sans s'altérer.

Procédé pour transformer des acides de la série oléique en lactone, par Schukoff (Russie), rep par Assi. — (Br. 328604. — 19 janvier 1903. — 6 mai. — 16 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide oléique à la température d'environ 60-90° C. par une quantité d'acide sulfurique de telle sorte qu'il y ait au moins 1 molécule d'acide anhydre pour 1 molécule d'acide oléique.

Description. — *Exemple* : 5000 kilogrammes d'acide oléique pur sont mélangés à 2000 kilogrammes d'acide sulfurique à 64° Bé et chauffés à la température de 70-80° C. pendant 12 heures. On lave la masse avec de l'eau chaude additionnée de sulfate de sodium de manière à éviter l'émulsion.

Procédé perfectionné de fabrication au moyen de l'huile de poissons d'un produit consistant, inodore, destiné à remplacer le suif, par Sandberg (Russie). — (Br. 329256. — 10 février. — 25 mai. — 28 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les huiles de poisson par l'acide sulfurique.

Description. — On agite soigneusement des huiles de poisson en abaissant la température à 12-20° C. et en versant lentement au moins 25 % d'acide sulfurique à 66° Bé . On continue l'agitation jusqu'à ce que la température se soit élevée par suite de la réaction à une température de 25 à 40° environ. On lave, puis on traite par un courant de vapeur d'eau de manière à décomposer les sulfoacides contenus dans la masse.

Procédé de fabrication d'un alcool $C^{10}H^{18}O$ ayant le parfum de la rose et de parfums synthétiques de fleurs avec cet alcool, par Société Heine (Allemagne), rep. par Bert. — (Br. 329519. — 19 février. — 3 juin. — 1er août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les alcools de terpènes non saturés et aliphatiques. $C^{10}H^{18}O$ ayant leur point d'ébullition à environ 195-200° C. et dont l'oxydation par l'acide chromique donne des citrals ainsi que le géraniol et des hydrocarbures non saturés aliphatiques $C^{10}H^{16}$ dont l'hydratation fournit des linalools, par de l'acide acétique cristallisable et de l'acide sulfurique ou par d'autres acides gras ou minéraux pour obtenir un nouvel alcool à odeur de rose.

Description. — *Exemple* : 2 kilogrammes de linalool sont dissous dans 5 kilogrammes d'acide acétique cristallisable. On ajoute en agitant et refroidissant bien 30 grammes d'acide sulfurique concentré, dissous dans 100 parties d'acide acétique cristallisable. Après un repos de 2 jours on précipite par l'eau, on décante l'essence que l'on saponifie par 500 grammes de potasse caustique dissoute dans 2 kilogrammes d'alcool à 90°. On rectifie et fractionne dans le vide, puis les parties à point d'ébullition élevée sont additionnées de parties égales d'anhydride phtalique et de benzol, les alcools primaires sont éthérifiés, l'excès d'anhydride est éliminé par congélation en ajoutant 1 à 2 parties d'éther de pétrole. On sépare le liquide que l'on débarrasse de l'éther de pétrole et du benzol par distillation. On agite l'essence qui reste avec de la soude diluée pour dissoudre les éthers phtaliques. On traite par l'éther jusqu'à ce que les extraits éthérés soient inodores. On précipite les éthers par de l'acide sulfurique et on saponifie par la potasse alcoolique à la température ordinaire ou en chauffant au bain-marie. Les al-

cools primaires précipités par l'eau sont rectifiés et fractionnés dans le vide. On ajoute le mélange distillé obtenu, une quantité à peu près égale de chlorure de calcium qui se combine au géraniol, tandis que l'autre alcool, celui à odeur de rose resté libre, on l'extrait avec l'éther de pétrole. Ce nouvel alcool a une odeur de rose et forme un liquide huile D = 0,882 à + 15° C. Il bout à 226° sous la pression ordinaire. On peut faire des mélanges à odeur de rose. On prend, par exemple, géraniol 45 °/₀, citronnellol 20, nouvel alcool 30, alcool phényléthylique 2, citral 1, acétate du nouvel alcool 2. 2° Alcool benzylique 50 °/₀, géraniol 20, nouvel alcool 30, odeur de réséda.

Procédé de fabrication d'acides gras purs et de glycérine limpide de graisses et d'huiles, par Rost (Allemagne), rep. par Sturm. — (Br. 329535. — 19 février. — 3 juin. — 1er août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à la vapeur d'eau sous 6 à 7 atmosphères de pression, dans un autoclave, les corps gras avec des métaux finement divisés ou des oxydes métalliques, puis quand la saponification se ralentit, on laisse reposer jusqu'à séparation de l'eau glycérinée et de la matière grasse, puis on ajoute de nouveau cette dernière dans l'autoclave pour être complètement saponifiée.

Procédé de fabrication d'huiles transformées par pourriture et leur préparation pour usages industriels, par Meusel (Allemagne), rep. par Thierry. — (Br. 330389. — 26 juin. — 18 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les huiles, plus particulièrement les acides gras qu'elles contiennent, à l'action des bactéries en présence des nitrates ou nitrites et de sels de nutrition appropriés, le mélange étant aéré d'une façon convenable pendant l'opération.

Description. — *Exemple :* On lévige un bouillon de culture de bactéries, par exemple de bactéries du fromage que l'on mélange à 1 kilogramme d'huile grasse et à 2 litres d'une solution de nitrate à 5 °/₀ on ajoute les sels nutritifs appropriés et l'on aère le mélange par agitation. On peut opérer à la température de 30° C. On peut appliquer les nouveaux produits obtenus comme mordants du coton, par exemple, dans la teinture en rouge turc en remplacement des savons d'acide oléique ordinaire.

La Favorite-pommade pour le nettoyage des meubles, du marbre, des carreaux, des métaux, principalement du cuivre, par Bayer. — (Br. 330701. — 26 mars. — 7 juillet. — 24 août 1903.)

Objet du brevet. — Mélange formé de cire 2,4 gr., essence de térébenthine 9,4, acide acétique 42, acide citrique 4,2, savon blanc 42.

Procédé de fabrication de savon et produit qui en résulte, par Barker (Angleterre), rep. par Gudmann (Demande de brevet déposée en Angleterre le 14 juillet 1902). — (Br. 330840. -)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger les huiles minérales avec des alcalis ou sels alcalins, des matières inertes finement divisées et des huiles ou graisses végétales.

Produit dénommé « oléisonine » destiné à tous les modes de graissage, par Guillemond, rep. par Bonin. — (Br. 331858. — 8 mai. — 8 août. — 6 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Huile composée d'huile, d'éther et de son.

Nouvelle méthode, d'extraction des essences pour la fabrication des parfums, par de Taulie, rep. par Tailfer. — (Br. 332968. — 11 juin. — 8 septembre. — 12 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer les plantes dans un réservoir et à les traiter par un gaz indifférent qui enlève les essences que l'on fait arriver dans un récipient contenant de l'alcool à 95° qui dissout les essences.

Nouveau procédé d'extraction du parfum des fleurs, par Serve, rep. par Tailfer. — (Br. 333251. — 20 juin. — 16 septembre. — 20 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant d'air sur des plantes et à recevoir l'air ainsi chargé d'huile essentielle dans un liquide qui dissout cette dernière, éther, benzène, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone.

Procédé de fabrication d'une composition pour les bougies, les allumettes bougies, les fleurs de cire, par Berger, rep. par Chassevent. — (Br. 333304. — 23 juin. — 17 septembre. — 21 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'addition à la paraffine ou à des mélanges de paraffine avec la cérésine ou la stéarine, de cétones ou d'un mélange de cétones tel que l'huile d'acétone ou certaines huiles minérales, dans le but de supprimer la transparence plus ou moins grande de la paraffine.

Procédé de saponification des acides gras, par Société Gebrueder Haas (Allemagne), rep. par Assi. — (Br. 333974. — 18 juillet. — 7 octobre. — 8 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saponifier les acides gras par les carbonates alcalins, par de l'air remplaçant la majeure partie de la vapeur d'eau nécessitée par le procédé actuel.

Savon à l'alcool, par Lebreton Deshayes. — (Br. 335126. — 10 août. — 14 novembre 1903. — 12 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Savon à l'alcool fait, par exemple, avec 30 kilogrammes d'alcool pur, 30 kilogrammes de corps gras, 40 hilogrammes de lessive de soude caustique dont le degré varie avec la matière grasse. On opère à 40° C.

Procédé de fabrication d'un parfum avec l'éther citrylidène acétytacétique, par Knœvenagel, rep. par Nauhardt. — (Br. 335380. — 15 septembre. — 26 novembre 1903. — 22 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'éther citrylidène acétylacétique pendant 5 à

6 heures à 160° C. en présence ou non d'eau, puis à traiter une partie de l'éther isomérisé par 5 à 6 parties d'acide sulfurique à 80 % en opérant au-dessous de 0° C. Au bout de 3 heures on verse le produit sur de la glace où on l'extrait avec l'éther, on distille dans un courant de vapeur d'eau, puis on le sépare de l'eau, on le fractionne. Tout ce qui passe entre 150-190° C. sous 12 millimètres de pression peut être utilisé comme parfum.

Procédé de traitement des graisses et d'acides gras, par Hausamann, rep. par Blétry. — (Br. 335768. — 6 octobre. — 15 décembre 1903. — 12 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de transformer les huiles en produits pour la fabrication des bougies et consistant à traiter les acides gras par l'acide sulfurique à chaud puis à distiller et à les soumettre ensuite à froid à l'état solide à un second traitement par l'acide sulfurique. On obtient ainsi un plus grand rendement et des produits moins colorés.

Saponification diastasique des huiles et graisses n'apportant pas d'impuretés appréciables dans le milieu de saponification, par Nicloux. — (Br. 335902. — 14 octobre. — 21 décembre 1903. — 20 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire par broyage, tamisage et centrifugation le ferment diastasique protoplasmique des graines de ricin ou autres.

Procédé de fabrication de savons non caustiques dégageant de l'oxygène actif, par Giessler et Bayer (Allemagne), rep. par Stutz. — (Br. 336953. — 16 octobre 1903. — 2 février. — 22 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer à un savon ordinaire un sel alcalin ou ammoniacal des superacides du bore ou du carbone à l'état pulvérulent ou à l'état de pommade obtenue avec de la vaseline ou de la lanoline, etc. dans le but d'empêcher l'action de l'acide carbonique de l'air et éviter l'altération du produit.

Perfectionnements apportés à la fabrication des savons dits de Marseille, par Garbet, rep. par Thirion. — (Br. 337091. — 5 novembre 1903. — 5 février. — 28 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer, dans l'opération de l'augmentation, l'eau salée par une solution contenant 1 à 10 % de lichen.

Procédé pour préparer un savon insoluble en vue de l'obtention de la glycérine, par Krebitz (Allemagne), rep. par Becker. — (Br. 337509. — 8 décembre 1903. — 22 février 1904. — 13 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la saponification des corps gras par la chaux, la baryte, la strontiane, ou l'oxyde de zinc.

Fabrication de graisses d'enduits ou de matières hydrocarbonées, par Girard et Tabourin, rep. par Brandon. — (Br. 337753. — 15 décembre 1903. — 29 février. — 25 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'ozokérite dans la fabrication des graisses d'enduits pour bâches et de matières hydrofuges.

Description. — Exemple : On prépare une graisse à base d'ozokérite avec oléonaphte 85 kilogrammes, ozokérite 15 kilogrammes ; on chauffe à 65° C.

ESSENCES. — RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC. — HUILES MINÉRALES

Procédé pour désodoriser le naphte et ses produits de distillation, par Lenders, rep. par Sturtz. (Br. 327630. — 23 décembre 1902. — 3 avril. — 29 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger le naphte avec des huiles essentielles contenant des liquides tels que l'essence de térébenthine, de fenouil, etc. avec addition subséquente d'alcalis au mélange.

Nouveau genre de colle ou de ciment imperméables pour le caoutchouc, le balata, par Persson, rep. par Blouin. — (Br. 327638. — 23 décembre 1902. — 3 avril. — 29 juin 1903.)

Objet du brevet. — Colle composée de gutta et de mastic dissous dans un liquide approprié.

Description. — On dissout 200 à 300 grammes de gutta dans 100 grammes de bisulfure de carbone et 75 à 125 parties de mastic dans 100 parties d'éther. On mélange 8 parties de solution de gutta et 1 partie de solution de mastic.

Procédé d'émaillage à froid, par Société Feodor Boas, rep. par Thirion. — (Br. 327689. — 24 décembre 1902. — 4 avril. — 30 juin 1930.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir l'objet à émailler de plusieurs couches successives faites avec de la gomme laque, de la colophane, du blanc de zinc, de la térébenthine, du caoutchouc, etc.

Description. — On recouvre l'objet d'abord d'une couche faite avec une solution de 30 parties de gomme laque dans 100 parties d'alcool. On laisse sécher et l'on recouvre d'une seconde couche formée de colophane 100 parties, blanc de zinc 50 parties, térébenthine 50 parties, dissolution de caoutchouc 30 parties. On passe ensuite une troisième couche composée de colophane 100 parties, dissolution de caoutchouc 30 parties, cire 25 parties, benzine 500 parties. Enfin, on glace en enduisant la pièce d'une solution faite avec alcool 100 parties, gomme laque 3 parties et résine 15 parties.

Procédé d'imitation de la gutta-percha, par Société Siemens-Halske Aktien Gesellschaft, rep. par Nauhardt. — (Br. 327745. — 27 décembre 1902. — 15 avril. — 2 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Imitations de gutta-percha faites avec du caoutchouc pétri intimement avec un savon résineux fabriqué avec des résines, des cires résineuses, du goudron et des alcalis.

Description. — Exemple : On prend 100 parties de cire de Carnauba, 40 parties de goudron, on fond

ensemble et on chauffe à 170-180° C. On saponifie lentement avec 75 parties d'un lait de chaux à 1,06 de densité. On pétrit ce produit avec du caoutchouc dans un pétrin chauffé à 90° C. et plus.

Procédé de fabrication de caoutchouc synthétique dénommé gomme élastique industrielle, par Janet. — (Br. 327959. — 13 mars 1902. — 16 mars. — 7 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du goudron de houille avec l'acide borique, puis à chauffer à 60° dans une affusion d'oxygène. On prend 100 parties de goudron et 25 parties d'acide.

Procédé d'épuration chimique et de désodorisation des huiles minérales et essences de pétrole et produits similaires, par Virsenet, rep. par Germain. — (Br. 329076. — 5 février. — 18 mai. — 25 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les huiles minérales par de l'acide sulfurique pur, du bisulfite de soude et de la soude caustique.

Description. — On agite pendant un quart d'heure un mélange de 100 litres de pétrole par 10 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° Bé. On décante et on agite avec 10 kilogrammes de solution de bisulfite à 36° Bé. On laisse en contact quelques heures, puis on traite par une solution faite avec de l'eau 100 litres et soude caustique 400 grammes, enfin on décante, lave à fond et traite par le chlorure de calcium bien sec.

Perfectionnements à la fabrication du caoutchouc, par Société Geoffroy Delore, rep. par Thirion. — (Br. 329519. — 18 février. — 3 juin. — 1er août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'ammoniaque sous pression dans la vulcanisation du caoutchouc.

Description. — Le caoutchouc est placé dans un autoclave, on introduit de la vapeur d'eau pour chasser l'air, puis on fait arriver un courant de gaz ammoniac. Pour 100 kilogrammes de caoutchouc, on emploie une proportion de 500 grammes d'ammoniac qui est suffisante. On chauffe à 140° C., on maintient la température pendant 40 à 50 minutes, puis on ouvre le robinet d'échappement pour enlever le gaz ammoniac.

Procédé de distillation du goudron, des huiles de goudron et des huiles minérales, par Société Rütgerswerke Aktiengesellschaft (Allemagne), rep. par Picard. — (Br. 329574. — 20 février. — 4 juin. — 3 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre d'abord le goudron à une distillation ou une dessiccation préalable dans des cornues chauffées par les gaz perdus, pour éviter la mousse qui se produit dans la distillation directe du goudron.

Préparation synthétique de corps résineux, par Blumer (Allemagne), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 329982. — 5 mars. — 16 juin. — 10 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le formaldéhyde avec des phénols en présence d'acide tartrique.

Description. — *Exemple :* Chauffer ensemble dans des chaudières, revêtues de plomb, 155 kilogrammes d'acide tartrique, avec 150 kilogrammes d'aldéhyde formique à 40 %; puis, on ajoute après dissolution 195 kilogrammes d'acide phénique. On obtient une résine que l'on peut séparer facilement.

Procédé pour coller le caoutchouc, le cuir, les tissus, le bois, le fer etc., par Kimberlin, rep. par Assi. — (Br. 331559. — 28 avril. — 31 juillet. — 19 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à rendre rugueuses les surfaces à coller, puis à y appliquer une couche de caoutchouc ou de gutta dissous dans un dissolvant approprié, ensuite à recouvrir ce premier enduit d'une solution capable de vulcaniser le caoutchouc, par exemple du chlorure de soufre, superposer les deux faces à coller pour soumettre à une pression suffisante pendant le temps voulu pour produire l'adhérence.

Cire artificielle et son procédé de fabrication, par Delahaye, rep. par Thirion. — (Br. 331714. 4 mai. — 4 août. — 28 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Cire artificielle faite avec de la paraffine, de la colophane et de l'huile pétrole, le tout coloré par du jaune de cadmium.

Description. — On mélange ensemble paraffine 425 parties, colophane 545, huile de pétrole 30 et jaune de cadmium dans l'alcool 0,5.

Procédé colonial pour l'extraction du caoutchouc des plantes d'origine ou pour l'épuration de caoutchoucs insuffisamment travaillés, par Schmoele et Cie (Belgique), rep. par Crespin. — (Br. 331765. — 6 mai. — 6 août. — 1er octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de deux appareils travaillant ensemble, l'un faisant le travail préparatoire, l'autre l'achèvement. Les appareils sont constitués l'un par un tambour ou cylindre en bois ou en métal, suspendu sur un axe horizontal, ayant un ou plusieurs compartiments dans lesquels se trouvent un ou plusieurs rouleaux en métal (lisses ou cannelés suivant la matière à traiter) qui roulent dans le tambour quand on fait tourner celui-ci sur son axe. L'autre appareil est constitué par un récipient en bois ou en métal en forme de fût suspendu à un axe horizontal, rempli d'un certain nombre de billes en métal et de dimensions appropriées.

Procédé pour augmenter la bonne conservation du caoutchouc brut ou épuré pendant son séjour en magasin dans les colonies ou pendant son transport vers les marchés en Europe, par Schmoele et Cie (Belgique), rep. par Faugé. — (Br. 331820. — 8 mai. — 7 août. — 3 octobre 1503.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à comprimer le caoutchouc, bien séché, en blocs homogènes, aussi grands que possible. De cette façon l'oxydation n'atteint et n'altère que les parties superficielles sans toucher aux parties intérieures des blocs.

Procédé économique d'obtention de pièces ovales ou rondes en celluloïd, par Convert, rep. par Fauge. — (Br. 332021. — 13 mai. — 13 août. — 13 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à couper les feuilles de celluloïd en baguettes carrées de la grandeur et de la longueur voulues, puis à placer ces baguettes dans un moule creux de forme désirée. On chauffe soit le celluloïd, soit le moule, ou le moule et le celluloïd, et l'on soumet le tout à une pression, et on obtient ainsi l'objet ovale ou rond désiré.

Procédé de fabrication de poix, par Wirkner, rep. par Nauhardt. — (Br. 333011. — 13 juin. — 9 septembre. — 13 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la poix, avec du goudron, des huiles de goudron, ou autres substances semblables consistant à chauffer ces substances en présence d'acide sulfurique en quantité convenable, à des températures d'environ 180° C. et au-dessus, jusqu'à ce que la poix produite ait la consistance voulue.

Description. — *Exemple* : 300 parties d'huile de goudron (huile d'anthracène) de poids spécifique 1,120-1,125 sont additionnées de 102 à 108 parties d'acide sulfurique à 60° Bé. On chauffe à 300° C. L'opération dure environ une heure et demie.

Imperméabilisation des planchers par la cire de pétrole, par Berthier. — (Br. 333082. — 27 mai. — 11 septembre. — 14 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Mélange de cire de pétrole et de paraffine pour imperméabiliser les planchers.

Description. — Cire de pétrole (produit résiduel de la distillation du pétrole) fondant à 25-35° C. très adhésive, 20 parties, paraffine 100 parties.

Procédé de fabrication et méthode d'application d'une composition pour recouvrir le bois et autres matières, par Stempel, rep. par Grimont et Follin. — (Br. 333180. — 16 juin. — 14 septembre. — 17 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Composition à base d'asphalte, d'amiante et de corps solides tels que la pierre broyée, le talc, le kaolin, etc.

Description. — *Exemple* : On prend 10 % en volume d'amiante, 20 % d'asphalte, 70 de matières inertes. On pulvérise finement les substances et l'on mélange ensuite. Pour employer ce produit on place sur l'objet à recouvrir de l'asphalte en poudre, en légère couche que l'on fait fondre au moyen d'une plaque ou d'un instrument chauffé que l'on passe sur la couche d'asphalte. Ensuite on étend la composition sur cette couche, suivant l'épaisseur désirée, on applique enfin un instrument convenable pour fondre la masse et rendre la couche homogène.

Procédé de fabrication d'un succédané du vernis à l'aide du résinyle, par Blume. — (Br. 333602. — 6 juillet. — 25 septembre. — 30 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'on mélange le résinyle avec des huiles ou mélanges d'huile peu ou non siccatifs, comme, par exemple, avec de l'huile de ricin et de l'huile minérale ou de l'huile d'amandes douces et en outre de la poix de brasseur (résidu graisseux de la distillation de la résine contenant encore un peu d'huile volatile) en vue de rendre le vernis facilement siccatif.

Description. — *Exemple* : On chauffe graduellement jusqu'à 150° C. en remuant 200 parties d'huile de ricin et 50 parties de poix de brasseur. Puis après avoir enlevé de la flamme le mélange, on ajoute 20 parties d'huile d'amandes douce. On additionne 10 parties de ce mélange, de 80 parties de résinyle raffiné et on chauffe à 120° C., enfin on ajoute au liquide chaud 2,5 p. de résinate de manganèse et 7,5 p. de résinate de plomb.

Nouveau procédé d'épuration de la résine et de la térébenthine, par Lalanne, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 333639. — 10 juin. — 26 septembre. — 30 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer par brassage le plus tôt et le plus intimement possible, dans chaque barrique de 235 litres de résine, 975 grammes à 1,350 kil., suivant la saison, de chlorure de sodium, puis à chauffer régulièrement à 80-85° C.

Composition pour enlever les peintures et résines, par Société Ronde Osborne C°. — (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Gudmann (Br. 333652. — 8 juillet. — 26 septembre. — 1er décembre 1903.)

Objet du brevet. — Mélange d'acétone, de benzine de sulfure de carbone, d'acétate d'amyle et de paraffine.

Description. — On prend pour faire ce produit acétone 150 parties, benzine 20 parties, bisulfure de carbone 20, acétate d'amyle 10. Après mélange on ajoute 22 parties de paraffine par litre de produit. Ces proportions peuvent varier suivant les circonstances. (Le texte du brevet porte à coté de 20 grammes de zinc, 20 grammes de benzol, ce qui est sans doute une erreur.)

Fabrication d'un mastic à base de zinc pour points chauds, par Bonneville et Cie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 332788. — 4 juin. — 3 septembre. — 6 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Mélange fait avec du blanc de zinc et des huiles de lin cuite ou autres.

Description. — *Exemple* : On prend 90 à 92 kilogrammes de gris de zinc ou gris ardoisé du commerce, 10 à 8 kilogrammes d'huile de lin cuite au manganèse ou d'huile de bois naturelle (Wood-oil), 150 parties de chanvre haché ; 2° 50 kilogrammes de blanc de Meudon tamisé, 50 kilogrammes de gris et 5 à 10 kilogrammes d'huile de lin cuite au manganèse.

Préparation de produits plastiques moulés à base de zinc pour destinations diverses, par Bonneville et Cie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 333671. — 8 juillet. — 28 septembre. — 1er décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet dans l'application du mastic du brevet n° 332788 à la fabrication d'objets moulés consistant à chauffer les pièces obtenues avec ce mastic à la température de 100° à 200°, de façon à les durcir.

Procédé mécanique de décortication des branches, racines et rhizomes à caoutchouc, par Société générale des procédés d'extraction du caoutchouc, rep. par de Mestral. — (Br. 334080. — 23 juillet. — 9 octobre. — 10 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fractionner par morceaux les rhizomes à caoutchouc, puis à les soumettre à un battage convenable dans un broyeur à boulets, puis on opère la séparation de l'écorce du bois dans un bac rempli d'eau par exemple.

Procédé pour la fabrication de laques et vernis, par Crebert (Allemagne), rep. par Burgin. — (Br. 334107. — 24 juillet. — 10 octobre. — 11 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre de la naphtaline dans un mélange d'huile et de résine.

Description. — Exemple : On mélange 100 parties d'huile de lin, 100 parties de résine, 100 parties d'essence de térébenthine, 35 parties de naphtaline. On fait dissoudre.

Cuisson des huiles siccatives pour la fabrication des laques et vernis, par Leppert et Rogovin (Autriche), rep. par de Mestral. — (Br. 334235. — 29 juillet. — 14 octobre. — 15 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de cuisson des huiles consistant à chauffer dans le vide les huiles débarrassées des matières mucilagineuses et albumineuses à une température de 150° à 180° C. pendant une demi-heure à une heure ; puis à 200°-250° C. pendant une heure, et enfin lentement à 300°-310° C. que l'on maintient plus ou moins longtemps suivant le produit à obtenir.

Procédé de fabrication des vernis par dissolution directe des gommes sans fusion préalable, par Tixier et Rambaud, rep. par Assi. — (Br. 334430. — 5 août. — 22 octobre. — 21 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du terpinéol en proportion calculée pour dissoudre les gommes sans fusion préalable, additionné auparavant d'acides gras pour acidifier le terpinéol, de manière à augmenter la solubilité de la gomme dans l'huile pour la fabrication des vernis gras.On peut préparer soi-même le terpinéol par l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine.

Procédé de fabrication industrielle du caoutchouc, par Roussy de Sales et Séguin, rep. par Lavoix et Moses. — (Br. 334833. — 25 août. — 5 novembre 1903. — 4 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à acidifier du goudron par un acide tel que l'acide borique, l'acide iodhydrique, etc., puis à ensemencer ce milieu au moyen de parcelles de caoutchouc, soit à l'état naturel, tel que solution de latex, etc., soit au moyen de tout autre ferment (?), puis à chauffer à 60° C. en soumettant à l'action d'une atmosphère oxydante privé d'azote.

Vernis remplaçant le vernis à l'huile de lin, par Müller et Klie (Allemagne), rep. par Matray. — (Br. 334923. — 29 août. — 9 novembre 1903. — 6 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer 100 000 parties d'une résine quelconque telle que de la colophane, et ajouter en remuant 3 200 parties d'oxyde de zinc, laisser refroidir la masse, broyer et moudre. 2° Mélanger 1000 000 parties de pétrole, 1 300 parties de lysol, 35 parties de nitrobenzine, 4 à 500 parties d'eau chimiquement pure (?) ; pour fabriquer le vernis ajouter 4 600 parties de la préparation I ; on écume et on ajoute 10 000 parties d'huile siccative. Par addition de borax et d'oxyde de zinc dans la proportion de 1 partie du premier pour 3 parties du second, et jusqu'à 50 parties du premier et 150 parties du second, on peut obtenir la dessiccation du produit.

Obtention d'une substance odorante nouvelle, par Fabrique de produits de chimie organique de Laire, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328146. — 19 novembre 1902. — 19 novembre 1903. — 20 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un nouvel alcool sesquiterpénique, le *farnesol* retiré des essences de cassie et d'ambrette.

Description. — On dissout l'essence d'ambrette dans l'alcool étendu et additionné de potasse ou de soude d'une quantité égale à une fois et demie la teneur de l'essence en éthers. On chauffe dans un appareil à reflux. On sépare le produit distillé par entraînement à la vapeur d'eau ou par épuisement. L'huile ainsi obtenue est purifiée par fractionnements ou par traitement au moyen des anhydrides. On prend, par exemple, 100 parties de *farnesol* brut, on le dilue dans 100 parties de benzine et on ajoute 60 parties d'anhydride phtalique. On chauffe plusieurs heures à 125° C. On laisse refroidir et reprend par l'eau additionnée d'un léger excès de carbonate de sodium. On épuise le liquide alcalin par un dissolvant approprié, et on soumet à la distillation dans un courant de vapeur après addition préalable d'un excès d'alcali. On rectifie en recueillant la partie passant à 155-165° C. (non corrigé). Le farnesol est une huile presque incolore bouillant à 160° sous 10 millimètres de pression (non corrigé) D = 0,885 à 118° C. N_D = 1,488. Formule $C^{15}H^{26}O$. Odeur très tenace et très suave.

Procédé pour la fabricationd'une substance ayant une certaine analogie avec le caoutchouc, par Fayolle. — (Br. 335584. — 20 septembre. — 7 décembre 1903. — 1er février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit analogue au caoutchouc et consistant à traiter la glycérine par l'acide sulfurique, puis le mélange par l'aldéhyde formique et enfin par l'acide phénique.

Description. — Exemple : On ajoute à 1 kilogramme de glycérine, 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé. Le mélange est chauffé. On attend qu'il soit refroidi et on ajoute 1 kilogramme à 1,500 kil. d'aldéhyde formique. On laisse refroidir de nouveau et on ajoute alors 500 grammes d'eau, puis par mince filet du phénol dans la proportion de 1 kilogramme à 1,400 kil. On agite pendant 20 heures et on sépare ensuite la substance qui surnage ; on la laisse deux jours à l'air, puis on la malaxe. On ob-

tient un produit ressemblant au caoutchouc qui durcit peu à peu, mais peut reprendre sa souplesse vers 40-45° C.

Procédé de fabrication industrielle du caoutchouc, par SEGUIN et DE ROUSSY DE SALES, rep. par LAVOIX et MOSÈS. — (Br. 336207. — 21 octobre 1903. — 7 janvier. — 2 mars 1904.)

Objet du brevet. — Voir le brevet 334833, le procédé est le même.

Composition de caséine et de cellulose, procédé de fabrication de celle-ci, par SOCIÉTÉ CASEIN COMPANY OF AMERICA (Etats-Unis d'Amérique), rep. par LAVOIX et MOSÈS. — (Br. 336465. — 6 novembre 1903. — 16 janvier. — 10 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre la nitrocellulose dans l'acide acétique glacial et la caséine dans le même acide.

Description. — On mélange 100 parties de solution de caséine et 200 parties de solution de nitrocellulose.

Procédé pour la fabrication et l'application du celluloïd en pâte à l'imitation de la corne blonde, de la corne de buffle, de l'ivoire, de la nacre, etc., par DIDIER. — (Br. 336970. — 3 novembre 1903. — 2 février. — 22 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir les objets d'une couche de celluloïd dissous dans l'acétone et l'alcool ou autre dissolvant additionné d'huile de ricin.

Description. — On mélange dans un cylindre 20 % de celluloïd brut, 40 % d'acétone, 40 % d'alcool dénaturé à 90-95°, ou tout autre agent de dissolution et 1 à 5 % d'huile de ricin. Quand le celluloïd est dissous on trempe les objets dans la solution.

Appareil et procédé pour l'extraction du caoutchouc sans dissolvant, par ALDRICH et RYAN, rep. par MATRAY. — (Br. 337051. — 12 octobre 1903. — 4 février. — 28 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à broyer ou écraser les végétaux à caoutchouc, de manière à les réduire en poudre aussi fine que possible. Il est avantageux de ramollir les fibres et le tissu cellulaire au moyen d'eau chaude ou froide, de vapeur à la température ordinaire ou surchauffée. Ensuite on soumet les produits ramollis à l'action d'un appareil approprié, qui frotte énergiquement la matière tout en la pressant. Ce traitement opère la coagulation et la cohésion des particules de caoutchouc et les masses ainsi obtenues peuvent être ensuite lavées et laminées.

Nouveau procédé de fabrication de tuyaux en caoutchouc, par MICHEL, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 337663. — 2 décembre 1903. — 26 février. — 20 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner des couches de caoutchouc et de taffetas de soie que l'on dispose les unes sur les autres.

Préparation d'un produit imitant la corne, la nacre, l'ivoire et autres matières analogues, par SOCIÉTÉ ANONYME LA *Cornalithe*, rep, par ARMENGAUD jeune. — (Br. 337695. — 12 décembre 1903. — 27 février. — 20 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit à base de caséine, consistant à laisser macérer la caséine, pendant au moins 24 heures, dans une dissolution de sulfite de soude ou d'un sel analogue dans une quantité d'eau relativement faible et un volume d'alcool relativement grand, avec addition d'un peu de glycérine. La masse obtenue seule ou associée à d'autres matières pulvérulentes, couleur ou autres peut être moulée à chaud sous pression. Les objets fabriqués sont ensuite placés pendant 30 ou 60 jours dans une dissolution étendue de bisulfite de soude.

Description. — On ajoute 10 kilogrammes de caséine du commerce dans une solution de 62 grammes de sulfite neutre de soude anhydre dans 625 centimètres cubes d'eau, on additionne de 10 litres d'alcool à 95-96 % et 250 centimètres cubes de glycérine. Après 24 heures de macération la caséine peut être moulée à chaud sous forte pression.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — MÉGISSERIE. — CORROIERIE

Procédé de tannage, par DREHER (Allemagne), rep. par NAUHARDT. — (Br. 328244. — 3 janvier 1903. — 24 avril. — 8 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de tannage à l'acide titanique, consistant à traiter les peaux et les cuirets par des solutions d'acide titanique neutres, alcalines, ou faiblement acides, caractérisé par l'emploi de dissolutions d'acide titanique soit dans un acide oxycarbonique gras, soit dans un autre acide additionné de combinaisons contenant plusieurs hydroxyles dans le résidu gras, et en rendant ces dissolutions neutres ou alcalines par addition d'alcali ou de carbonate alcalin avec addition ou non de tanins végétaux ou de pigments de teinture.

Description. — On obtient une dissolution neutre de titane très convenable en dissolvant 3 parties d'acide titanique en pâte, contenant 1 partie d'acide titanique et 7 d'acide chlorhydrique, concentré à 44 %. On introduit la solution dans une dissolution ayant 4 à 5 parties de sucre de raisin, et on ajoute de la soude jusqu'à ce que tout soit dissous, et on neutralise par l'acide acétique. Pour tanner, on agite les cuirets d'abord dans une solution d'environ 0°,5 Bé de bain de tannage, et on renforce la liqueur de demi-heure en demi-heure de 0°,2 Bé jusqu'à 3° Bé. Ensuite on lave et finalement on traite par une faible solution de borate de sodium.

Nouveau procédé de tannage au chrome, par LESELLIER, rep. par THIRION. — (Br. 328338. — 7 janvier. — 17 avril. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation et l'emploi d'un bain destiné au tannage, à base de bichromate de sodium et d'hyposulfite de sodium.

Description. — On fait à chaud une solution d'acide chlorhydrique au vingtième et dans cette solution on fait dissoudre de l'hyposulfite à 1/40 et du bichromate à 2/40. On prépare deux bains avec cette solution, l'un marquant 7° Bé pour gros cuirs, et l'autre 5° pour petites peaux. On trempe dans ce liquide les cuirs ; les gros doivent y rester 12 heures et les petits 8 heures. On plonge ensuite dans un bain fait avec de l'acide chlorhydrique à 1/25 et hyposulfite de sodium à 1/20. On maintient les cuirs jusqu'à coloration vert clair sur la coupe de la tranche. On lave ensuite les cuirs pour enlever le soufre qui les souille.

Perfectionnements à la préparation des peaux au travail de rivière, par Ed. Roy, rep. par Chassevent. — (Br. 328711. — 22 janvier. — 8 mai. — 18 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les cuirs immédiatement après débourrage et écharnage dans une solution alcaline caustique ou de sels à réaction alcaline, puis à laver abondamment.

Description. — On trempe les peaux dans un bain de soude à un pour mille pendant 5 minutes. On lave ensuite abondamment à grande eau et les cuirs sont encuvés pour la mise en couleur.

Procédé de tannage, par Fahrion, rep. par Nauhardt. — (Br. 328853. — 27 janvier. — 12 mai. — 21 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de tannage rapide au tonneau, consistant dans l'emploi direct de substances tannantes ou des extraits purifiés de ces substances avec introduction d'oxygène pendant le tannage.

Description. — On emploie 0,2 kil. de peroxyde d'hydrogène pour 100 kilogrammes de pièces trempées. Quand on se sert des extraits, on doit attendre le double à moins qu'on n'assure l'absorption de l'oxygène de l'air.

Procédé de tannage au phénol, par Chéreau, rep. par Bert. — (Br. 331701. — 4 mai. — 4 août. — 28 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le cuir par un bain de tanin, de phénol et de pétrole.

Description. — A 100 kilogrammes d'une solution de tanin ou d'extrait de matières tannantes marquant 1 à 3° Bé , on ajoute 10 kilogrammes de phénol du commerce et 20 kilogrammes de pétrole, dont la proportion peut varier suivant la souplesse à donner au cuir, et l'on travaille la peau comme d'ordinaire.

Nouveau procédé de préparation des peaux, par Dolat, rep. par Thirion — (Br. 333187. — 18 juin. — 14 septembre. — 17 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'opération de la teinture suit immédiatement l'opération du foulage dans le procédé dit « Apprêt Français ».

Révulsif pour le déchaulage et le dégraissage des peaux et procédé pour son emploi, par Paton et Pajol, rep. par Assi. — (Br. 335178. — 12 septembre. — 16 novembre 1993. — 13 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'acide chromique additionné ou non de métabisulfite de sodium ou autre substance analogue.

Description. — On peut faire un bain, par exemple, avec une partie de métabisulfite et deux parties d'acide chromique.

Fabrication d'une nouvelle matière coriacée, par Menesdorffer (Australie), rep. par Thirion. — (Br. 335543. — 24 septembre. — 4 décembre 1903. — 20 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Consistant à traiter le *Kelp*, plante cryptogamique de l'Océan (fucus) par une solution acide (acide sulfurique ou azotique) à 2 °/₀ environ, puis à enduire la matière d'une couche de glycérine ou d'un mélange de glycérine et d'acide carbolique à 2 ou 3 °/₀.

Procédé de détannage du cuir ou des rognures pour la préparation de la gélatine et de la colle, par Weiss (Allemagne) rep. par Mosticker. — (Br. 335996. — 2 octobre. — 28 décembre 1903. — 22 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le cuir à une solution alcaline, puis à un lavage acide.

Cuir grené et son procédé de fabrication, par Société dite The Universal Leather C° (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Brandon. — (Br. 336256. — 26 octobre 1903. — 9 janvier. — 4 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire d'une mince couche d'une solution de caoutchouc la surface d'une tranche sciée ou refendue dans la partie chair d'une peau préalablement teinte ou non, à sécher la couche ainsi appliquée, à lisser la surface traitée de cette manière, après l'avoir saupoudrée ou non de poudre ou de poussière de cuir ou son équivalent et finalement à grener la tranche de peau.

MÉTAUX. — FER ET ACIER. — ELECTROMÉTALLURGIE

Procédé perfectionné de fabrication de l'acier et du fer malléable, par Hunter, rep. par Chassevent. — (Br. 327566. — 22 décembre 1902. — 2 avril. — 26 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer la fonte dans un récipient convenable et à la chauffer à une température élevée, mais inférieure à la fusion et à la soumettre à l'action d'un mélange d'acide nitrique deux parties et d'acide sulfurique trois parties soit seul, soit mélangé à du sable ou autre substance inerte ou à soumettre la fonte à l'action de gaz qui se dégagent de ces acides lorsqu'ils sont portés à la température à laquelle ils réagissent sur le carbone.

Procédé d'épuration de gaz des hauts-fourneaux, par Würth, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 327741. — 26 décembre 1902. — 1er avril. — 2 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à aspirer et refouler les gaz à travers une toile métallique arrosée par de l'eau qui en remplit les mailles formant cloison dans une colonne en tôle ou bien formant un cylindre intérieur concentrique à une colonne en tôle qui lui sert d'enveloppe.

Procédé pour obturer les fissures qui se produisent dans les parois d'une pièce de fonte ou de fer, par Garnier, rep. par Chassevent. — (Br. 327910. — 21 décembre 1902. — 20 avril. — 6 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer à travers les fissures une solution de sulfate de cuivre de telle sorte que celles-ci soient bouchées par le dépôt de cuivre précipité par une poudre de fer et, quand les dimensions de fissure le permettent, à obturer avec un mélange semi-fluide de limaille de fer aussi tenue que possible, agglomérée avec de la colle forte du brai, de la farine que l'on chauffe fortement pour dessécher et calciner de manière à ce que la masse devienne poreuse et laisse passer la dissolution de sulfate de cuivre.

Procédé de fabrication de l'acier par voie électrolytique, par Société Electrométallurgique Française, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 328350. — 7 janvier. — 27 avril. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter d'abord dans un convertisseur Bessemer la fonte liquide de première ou deuxième fusion plus ou moins chargée de carbone, de silicium, manganèse soufre, phosphore ; l'opération étant arrêtée au point convenable, puis à verser directement le métal plus ou moins affiné qui reste au fond du convertisseur dans le creuset électrique chaud et est maintenu à l'état de fusion. Comme la masse contient plus ou moins d'oxygène ou d'oxyde de fer, elle est traitée dans les conditions voulues pour obtenir l'acier de qualité désirée. On peut également aussi introduire au moment convenable des alliages, tels que le ferro-silicium, le ferro-nickel, le ferro-chrome ou des métaux, tels que le nickel, le tungstène, le molybdène, le vanadium, si l'on veut obtenir des aciers contenant ces métaux.

Procédé pour transformer en acier des fontes contenant des quantités considérables de chrome, par Massenez (Allemagne), rep. par Assi. — (Br. 329132. — 6 février. — 20 mai. — 25 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le bain de fusion, de chlorures ou de fluorures alcalins ou alcalino-terreux ou de carbonates alcalins ou de mélanges de ces corps, de manière à obtenir une scorie suffisamment fluide; les dits fondants pouvant être refoulés petit à petit, et les scories pouvant être éliminées par portions après chaque addition.

Procédé de fabrication d'objets en matières réfractaires tels que briques, blocs, creusets, par The Carborundum Company (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Assi. — (Br. 329328. — 13 février. — 27 mai. — 29 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer le corindon comme agent de liaison des oxydes réfractaires manquant de cohésion.

Nouveau procédé de cémentation rapide des aciers purs, fontes, etc., par Lecornu. — (Br. 327984. — 6 juin 1902. — 6 juin 1903. — 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi pour la cémentation superficielle du fer et de l'acier d'un mélange de charbon pulvérisé, de cyanure de potassium ou de charbon pulvérisé et de ferrocyanure de potassium.

Procédé de fabrication d'un succédané du Lycopode, par Kalb et Helbig (Allemagne), rep. par Burgin. — (Br. 329944. — 4 mars. — 15 juin. — 8 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un produit remplaçant le lycopode dans ses emplois en métallurgie et consistant en une solution d'un corps gras dans un dissolvant volatil que l'on additionne d'un corps inerte pulvérulent, tel que craie, kaolin, gypse, magnésie, talc, etc. La bouillie obtenue est séchée et tamisée.

Procédé pour souder des plaques d'acier avec des plaques d'aluminium et d'autres métaux pour placage, par Dunkelsbühler et Wachwitz (Allemagne), rep. par Mattay. — (Br. 330185. — 12 mars — 20 juin. 13 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer la plaque d'aluminium sur la plaque d'acier en chauffant modérément, puis à soumettre à une pression appropriée, à chauffer ensuite jusqu'à fusion de l'aluminium et enfin à laminer.

Procédé de concentration des minéraux, par Campbell (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Brandon. — (Br. 330539. — 24 mai. — 2 juillet. — 20 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation et de concentration magnétique des minéraux; surtout des pyrites, consistant à soumettre les minerais à l'action instantanée de la chaleur rouge, en les faisant passer aussi rapidement que possible quelques secondes seulement, puis à faire passer dans la machine de séparation magnétique et en essayant le produit. La chaleur a pour but de rendre plus ou moins magnétique la pyrite de fer.

Perfectionnements à la fabrication du fer malléable et de l'acier et aux appareils destinés à cette fabrication, par Young (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Blétry. — (Br. 331007. — 7 avril. — 16 juillet. — 29 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'air forcé placé sous pression constante est précipité directement à travers toute la surface du métal en fusion placé dans un convertisseur spécial, en enlevant immédiatement toutes les scories dès qu'elles s'élèvent en imprimant au métal un mouvement

tournant par l'action de l'air forcé sur sa surface et en maintenant l'air en contact intime avec le métal et proportionnellement à la pression de l'air forcé. Ce procédé évitant toute agitation excessive et produisant une union parfaite de l'air avec les métalloïdes du fer en employant un volume moindre d'air forcé.

Perfectionnements à la fabrication de l'acier ou du fer à lingots, par Société The Talbot Continuous Steel process-limited. (Angleterre), rep. par Thierry. -- (Br. 331659. — 1er mai. — 3 août. — 25 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de fer ou d'acier à lingots par la méthode à foyer ouvert caractérisé par le fait que le métal est d'abord décarburé, puis oxydé, et qu'ensuite on ajoute à ce métal du métal liquide impur contenant du carbone, de sorte que ce carbone se combine rapidement avec l'oxygène du métal et du laitier et que le bain entier se purifie rapidement.

Procédé de cémentation de grandes surfaces et nouveau four pour la mise en pratique, par Ladoire, rep. par Laroix et Mosès. — (Br. 332578. — 29 mars. — 28 août. — 31 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé permettant de tremper de grandes surfaces de métal sur une de leurs faces, seulement et sur une épaisseur déterminée, l'autre face n'ayant pas subi la trempe. Ce procédé consiste à disposer dans un four les plaques à tremper superposées et séparées entre elles, de deux en deux par un encadrement en argile faisant boîte dont la capacité est remplie de la matière à cémenter. Les boîtes superposées ainsi obtenues et dont les plaques superposées forment le dessus et le dessous sont elles-mêmes séparées par des entretoises métalliques permettant le passage des flammes pendant la chauffe entre les dites boîtes et, par suite, le chauffage uniforme de toutes les plaques. Les surfaces en contact avec la matière à cémenter se carburent convenablement pour subir la trempe. Les surfaces externes restent à leur état naturel.

Perfectionnements dans la cémentation du fer et de l'acier, par Larmargen (Italie), rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 333076. — 11 mars. — 11 septembre. — 14 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi pour la cémentation d'un mélange de charbon de bois et de noir de fumée.

Perfectionnements à la fabrication du fer et de l'acier et de leurs alliages, par de Alzugaray, (Angleterre), rep. par Dony. — (Br. 333282. — 20 juin. — 19 septembre. — 23 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au minerai des substances de réduction et d'affinage et à soumettre la masse à l'action de la chaleur et à la fusion selon les méthodes usuelles.

Perfectionnements à la fabrication de l'acier, par Tresidder (Angleterre), rep. par Josse. — (Br. 333582. — 4 juillet. — 25 septembre. — 28 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un acier susceptible de prendre rapidement une structure fibreuse par un traitement spécial convenable et contenant 28 à 32 parties en poids de carbone, 25 à 30 de manganèse, 225 à 250 de nickel, 28 à 32 de nickel, le reste est formé de fer et d'impuretés, la silice pouvant aller jusqu'à 10-15 parties. Ces proportions sont pour 10 000 parties en poids.

Description. — On obtient cet acier en fondant dans le four Siemens une charge composée, moitié environ, d'hématite de bonne qualité ou de fer de Suède, moitié de déchets d'acier pur et de bonne qualité, jusqu'à ce que les impuretés aient été éliminées et que le carbone soit en proportion moindre que 1/5 %. On ajoute alors le nickel sous forme de rondelles jusqu'après fusion du ferro-manganèse chauffé au rouge, enfin le tungstène à l'état de ferro-tungstène au rouge de préférence une combinaison de 1/5 de tungstène et 2/5 de fer, aussitôt après addition du tungstène on coule en lingots.

Fabrication de plaques de blindage en acier, par Tresidder (Angleterre), rep. par Josse. — (Br. 333583. — 4 juillet. — 25 septembre. — 28 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Emploi de l'acier précédent pour les plaques de blindage (Brevet n° 333582 ci-dessus.)

Description. — Les plaques d'acier sont cémentées sur un de leurs côtés, de manière à avoir 1,1/2 % de carbone à la surface, puis on retire la plaque chaude et on la soumet à un nouveau laminage et forgeage à la température de 97°C., puis on immerge dans l'huile à une température de 860° à 910°C. On fait refroidir au moyen d'un jet d'eau à une température d'environ 830°-880°C. chauffer ensuite la plaque d'une façon uniforme à 500° et on laisse refroidir. On peut alors la travailler pour lui donner les dimensions et la forme finales, et la soumettre de nouveau à un traitement à l'huile et à l'eau comme ci-dessus et comme traitement final un nouveau chauffage à 800-850°C. et refroidissement par un jet d'eau.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acier et dans le traitement des mattes de cuivre, nickel, etc., par Compagnie du réacteur métallurgique, rep. par Lavoix et Moser. — (Br. 334454. — 6 août. — 22 octobre. — 22 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer aux mélangeurs dans lesquels on déverse la fonte, venant du haut-fourneau, soit dans la fabrication de l'acier, soit dans le traitement des mattes du cuivre ou de nickel, etc., un mode d'insufflation agissant, soit simultanément sur la surface et sous la surface du bain, soit uniquement sous la surface au moyen de jets formés d'air seul ou d'air additionné suivant les cas de vapeur, de scorifiants, d'oxydes solides, d'hydrocarbures, de fluorures, de charbon en poudre, de chlorures, etc., et l'on produit ainsi l'affinage du bain de fonte ou de matte contenu dans les mélangeurs.

Alliage triple de fer, de silicium et de manganèse et le procédé de fabrication au four électrique, par Keller, rep. par Boramé et Julien. — (Br. 334504. — 8 août. — 26 octobre. — 3 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir un alliage de fer, silicium et manganèse en propor-

tions variables, par traitement au four électrique à la tension de 30 volts environ, d'un mélange de ferro-silicium, de silice, de minerai de manganèse et de charbon.

Perfectionnements dans la réduction des minerais de fer et des autres métaux, par Bradley. (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 334785. — 22 août. — 4 novembre. — 31 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les minerais par réaction réciproque sans intervention de l'air soufflé comme cela a lieu pour le plomb et le cuivre.

Description. — *Exemple* : Avec la pyrite, on chauffe de manière à éliminer du soufre, puis on additionne d'hématite, par exemple, en proportions déterminées, et le mélange est chauffé au four électrique.

$$FeS^2 = FeS + S \qquad 3\,FeS + 2\,Fe^2O^3 = 3\,SO^2 + 7\,Fe.$$

Procédé d'affinage de la fonte par pulvérisation, par Harmet, rep. par De Mestral. — (Br. 334892. — 28 août. — 7 novembre 1903. — 5 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à traiter la fonte liquide du haut-fourneau ou du cubilot par une insufflation d'air à l'aide d'un appareil qui pulvérise la fonte et permet son oxydation d'une manière beaucoup plus efficace.

Perfectionnements dans les composés métalliques ayant pour constituant principal, du fer partiellement ou complètement décarburé, par Parfitt, rep. par Lombard-Bonneville. — (Br. 334959. — 1er septembre. — 10 novembre 1903, — 7 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'emploi dans les composés métalliques de l'aluminium et du tungstène et consistant à soumettre le fer à une décarburation telle qu'il ne reste pas plus de 1/10 % de carbone ; si l'on veut faire un alliage de nickel ou de manganèse, on ajoute ces métaux à ce moment, puis le métal en fusion est coulé dans des moules à lingot de manière à s'unir à l'aluminium et au tungstène, préalablement pesés et placés dans le moule en quantités proportionnées. La chaleur du métal en fusion produit celle du tungstène et de l'aluminium qui se combinent l'un à l'autre et au fer pour donner un métal très résistant et très ductile. (Demande de brevet déposé en Angleterre le 4 février 1902.)

Perfectionnements apportés à la fabrication des rails, barres, etc., en acier, ainsi qu'aux appareils et machines employés à cet effet, par Steads et Richards (Angleterre), rep. par Brandon. — (Br. 334952. — 31 août. — 9 novembre 1903. — 7 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à refroidir les rails, après avoir quitté les cylindres chauds en les arrosant d'eau froide jusqu'à ce que leur température soit abaissée à 560°C., c'est-à-dire à un rouge à peine visible au jour, ce qui augmente la tenacité et la résistance de l'acier.

Aciers pour ressorts de tous genres, par Société anonyme Krupp. (Allemagne), rep. par Dony. — (Br. 335405. — 16 septembre. — 28 novembre 1903. — 25 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un acier caractérisé par une teneur en silicium de 1 à 4 % pour une teneur en carbone de 0,4 à 1 % dans le but d'augmenter simultanément la résistance à la traction, l'élasticité et la tenacité de l'acier.

Perfectionnements apportés à la fabrication du fer et de l'acier, par Talbot (Angleterre), rep. par Thierry. — (Br. 335698. — 29 septembre. — 11 décembre 1903. — 3 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire le métal fondu, à purifier dans un bain de métal purifié ou semi-purifié se trouvant à l'état oxydé et couvert d'un laitier approprié suffisamment calciné de manière à utiliser l'oxygène dissous dans ce bain et ce laitier, à la purification du métal introduit qui peut ou non être traité dans un four préliminaire pour enlever une partie de ses impuretés. (Demande de brevet déposée en Angleterre le 5 novembre 1902.)

Préparation de blocs bi-métalliques par compression de l'acier liquide et tréfilage, par Harmet, rep. par de Mestral. — (Br. 335776. — 7 octobre. — 15 décembre 1903. — 12 février 1904.

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner la compression de l'acier liquide par tréfilage avec l'utilisation des calories provenant de cet acier et avec l'utilisation de la pression latérale, produite par le tréfilage. Le métal (cuivre ou autre destiné à être appliqué sur l'acier) formant les surfaces et étant appliqué par sa face extérieure contre les parois de la lingotière reçoit le métal liquide sur sa face intérieure ; la fusion de ce métal sous l'influence de la chaleur trop brusque fournie par l'acier liquide est évitée, lorsqu'elle est à craindre, par l'interposition d'une feuille mince en fer cuivré qui sert de lien entre les deux métaux à souder.

Procédé de désoxydation et de désulfuration de l'acier, par Société Electrométallurgique française, rep. par Assi. — (Br. 336705. — 2 novembre 1903. — 25 janvier. — 16 mars 1904.)

Objet du brevet. — Emploi du carbure de calcium additionné de silice ou de tout autre fondant pour la désoxydation de la scorie de manière à produire une désoxydation complète de l'acier.

Procédé de traitement du fer et de l'acier à l'état solide, mais incandescent au moyen de carbures, par Engels (Allemagne), rep. par Brandon. — (Br. 337154. — 28 novembre 1903. — 8 février. — 31 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de carburation artificielle du fer et de l'acier au moyen du carbure dans lesquels les carbures (de préférence le carbure de silicium) sont additionnés de substances qui se décomposent à la température d'incandescence du fer ; ces substances étant de préférence des sels alcalins, particulièrement du sulfate de sodium.

Description. — On étend un mélange de carbure de silicium et de sulfate de sodium sur du fer ou de l'acier encore froid, puis on porte le tout à l'incandescence de manière à produire la carburation superficielle du métal.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER ET L'ACIER

Procédé pour activer les dépôts métalliques dans les opérations électrométallurgiques, par EVESQUE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 327054. — 5 décembre 1902. — 13 mars. — 13 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer l'anode et la cathode entre les branches d'un aimant, ou d'un électro aimant pour produire un champ magnétique qui active le dépôt métallique.

Perfectionnements au traitement de métaux par des corps en fusion par le sodium ou par les composés alcalins, par HULIN, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 327982. — 4 juin 1902. — 4 juin. — 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire le sodium à l'état liquide, sous forme de filet mince pénétrant vivement de haut en bas (perpendiculairement ou obliquement) dans le bain en fusion sous l'influence d'une forte pression. Par sodium on entend le métal ou les composés alcalins facilement fusibles tels que alcalis caustiques, nitrates alcalins, etc.

Perfectionnements relatifs à la production d'alliages de fer ou d'acier avec d'autres métaux, par OHENHALL (Angleterre), rep. par THIRION. — (Br. 328266, — 5 janvier. — 24 avril. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Perfectionnements dans la production d'alliages de fer ou d'acier avec d'autres métaux, par exemple, le nickel. Il consiste à faire fondre ou réduire le minerai du métal d'alliage voulu en contact avec le minerai de fer, en ajoutant le métal au bain de fer ou d'acier en fusion, avec addition d'un fondant et addition ou non de carbure exempt de soufre et autres impuretés.

Procédé de traitement des minerais et produits vanadifères, par HERRENSCHMIDT, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 328421. — 10 janvier. — 29 avril. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la réduction de minerais de vanadate de plomb par le carbonate, le sulfure de sodium, la soude, ou le sulfate de sodium et le charbon, ou le traitement de grès du Colorado par attaque au moyen de l'acide sulfurique à 50°Bé, puis à précipiter le vanadium à l'état de vanadate de sodium par le sulfate de fer, ou le chlorure de fer, additionné ou non, de soude caustique ou de carbonate de sodium seul en liqueur sirupeuse. Cette opération a lieu à froid. On peut réduire les oxydes obtenus de manière à avoir des alliages de fer, de cuivre, ou autres métaux, suivant que la précipitation a lieu, avec l'un ou l'autre de ces métaux. Si l'on veut obtenir le vanadium on traite par un oxydant le chlore ou le chlorure de chaux, ou de la soude, la liqueur de sulfate de fer et de vanadium. Le fer est précipité à l'état de peroxyde, tandis que le vanadium passe à l'état de vanadate de sodium.

Procédé nouveau d'extraction de cuivre avec ses minerais sulfureux, par GIN et la SOCIÉTÉ ANONYME DE MÉTALLURGIE NOUVELLE, rep. par STURM. — (Br. 328801. — 26 janvier. — 12 mai. — 20 juillet 1903.) (Demande de brevet déposé aux Etats-Unis d'Amérique le 26 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le carbonate ou l'oxyde de cuivre par l'acide sulfureux. Il se forme peu à peu du sulfite cuproso-cuprique et du sulfate de cuivre :

(1) $$3\,CuO + 3\,SO^2 = 3\,SO^3Cu$$

(2) $$3\,SO^3Cu + CuO = SO^3Cu^2SO^3Cu + SO^4Cu.$$

Le sulfite est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans la solution d'acide sulfureux ou de sulfate de cuivre. En chauffant sous pression de 10 kilogrammes à 180° la solution, elle abandonne l'acide sulfureux avec production de sulfate de cuivre et de cuivre métallique.

$$SO^3Cu^2SO^3Cu = 2\,Cu + SO^4Cu + SO^2.$$

S'il y a du fer, le sulfate et le sulfite de fer sont complètement insolubles et se précipitent. Le liquide trouble est filtré sous pression à travers un filtre presse. On obtient une solution de sulfate de cuivre, que l'on concentre, du cuivre métallique, du sulfite et du sulfate de fer, on lave le précipité pour obtenir le fer à l'état de sulfate, le sulfite résiduel est peroxydé et donne du sulfate que l'on élimine de nouveau, par un lavage, il reste le cuivre métallique très pur que l'on soumet à la fusion.

Perfectionnements aux procédés de fusion et d'affinage électrique, par KELLER, rep. par BORAMÉ et JULIEN. — (Br. 329013. — 2 février. — 16 mai. — 24 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé d'affinage réalisé avec un four électrique à résistance dans lequel le courant électrique entre et sort par deux électrodes parallèles, chaque électrode correspondant à un foyer bien défini, mais dont les deux foyers sont constitués par deux arcs jaillissant nettement au-dessus des matières en fusion, le réglage de ces arcs étant tel que jamais le contact des électrodes et de la masse en fusion puisse se produire.

Procédé de réduction des composés d'aluminium, par SCHWAHN, rep. par ASSI. — (Br. 329071. — 3 février. — 18 mai. — 25 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre certains composés de l'aluminium, dont on peut regarder le sulfate d'aluminium comme le type, à l'action de la chaleur en présence d'un agent réducteur, contenant un composé sulfuré tel que le sulfure de carbone dans la proportion de 5 %. L'agent réducteur peut être un hydrocarbure gazeux. ou bien un mélange d'hydrocarbures gazeux avec le gaz à l'eau, le gaz de gazogène, avec l'oxyde de carbone.

Procédé perfectionné pour recueillir et traiter certaines fumées, par SOCIÉTÉ THE CADMIUM AND ZINC ORES PRODUCTS SYNDICATE LIMITED (Angleterre), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 329733. — 25 février. — 19 juin. — 25 août 1903.) (Demande de brevet déposé en Angleterre le 28 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recueillir les fumées dans une solution de sulfate d'ammonium.

Procédé d'extraction du cuivre contenu dans les minerais cuprifères, par Van Arsdale, rep. par Matray. — (Br. 328838. — 28 février. — 11 juin. — 6 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'acide sulfureux, de manière à obtenir dans une solution de sulfate de cuivre de l'acide sulfurique, qui redissout le cuivre contenu dans la matte ou le minerai de manière à ce qu'il prenne la place de celui qui a été éliminé par précipitation ; la précipitation du cuivre ayant lieu à l'ébullition, on a en même temps du sulfate de fer, et il convient quelquefois d'en ajouter pour faciliter la réaction. On emploie de préférence des solutions contenant 10 °/₀ de sulfate de cuivre et 10 °/₀ de sulfate de fer.

Description. — On fait arriver l'acide sulfureux jusqu'à ce que la solution soit à peu près saturée, puis on chauffe à l'ébullition. Il se précipite une partie du cuivre. Il est préférable de chauffer sous pression en présence de l'acide sulfureux, on obtient ainsi un précipité plus abondant de cuivre.

Métal à souder, par Küppern (Allemagne), rep. par Crespin. — (Br. 330377. — 18 mars. — 26 juin. 18 août 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'un métal à souder composé de plomb, de zinc, d'antimoine et d'étain.

Description. — On prend environ 90 °/₀ de plomb, 0,01 à 0,02 °/₀ de zinc, 0,1 à 14 °/₀ d'antimoine, et la proportion d'étain peut atteindre jusqu'à 60 °/₀.

Procédé de traitement préalable des minerais de sulfure de plomb (galène) pour leur élaboration ultérieure, par Frœhlich, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 330442. — 20 mars. — 29 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la préparation pour le traitement ultérieur du métal est combinée avec la désulfuration pour réduire la teneur en soufre des substances qui, appropriées à la nature du minerai, servent de fondants pour la gangue, on obtient ainsi du minerai préparé qui peut être traité dans un four à manche pour y extraire le plomb sans addition de fondants supplémentaires

Description. — *Exemple* : Pour traiter un minerai contenant 60 à 70 °/₀ de plomb, 16 à 17 °/₀ de soufre, 5 à 6 °/₀ de fer, 4 °/₀ de zinc, 2 °/₀ de silice, 2 à 3 °/₀ de carbonate de calcium, tel que celui de Linarès (Espagne), on ajoute au minerai finement pulvérisé environ 22 °/₀ de silicate (argile ou schiste) 23 °/₀ d'oxyde de ferrique et 25 °/₀ de chaux on additionne d'eau pour faire des agglomérés que l'on moule en briquettes qui sont grillées après avoir recouvert la grille de charbons ardents ou de sulfures chauffés au préalable. Puis, on fait passer lentement le vent de souffleurs par la partie inférieure de la charge. On continue le grillage jusqu'à désulfuration complète l'aggloméré est facilement fusible dans le four à cuve.

Produit industriel permettant la soudure solide et parfaite de l'aluminium et de ses alliages, par Fortun et Semprun (Espagne), rep. par Brandon. — (Br. 330609. — 26 mars. — 3 juillet. — 21 août 1903.)

Objet du brevet. — Produit composé de cuivre, d'argent, d'antimoine, d'étain, d'alumine et de bismuth.

Description. — On prend cuivre 6 grammes, argent 1 gramme, bismuth 3 grammes, antimoine 0,50 gr. étain 60 grammes, aluminium 2,50 gr. On fond ces métaux suivant l'ordre dans lequel ils sont indiqués dans un creuset contenant du charbon pulvérisé et chauffé au préalable pendant 15 minutes au rouge.

Procédé de fabrication électrolytique de l'aluminium, par Gin, rep. par Klotz. — (Br. 330484. 26 mars. — 30 juin. — 19 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à électrolyser un mélange en proportions définies de fluorure d'aluminium et de sulfure de sodium, soit 1 molécule du premier pour 3 molécules du second.

Les phases de la réaction sont exprimées par les équations suivantes :

Première phase

$$Al^2O^3 + 6\,HFl = 3\,H^2O + Al^2Fl^6$$

$$3\,Na^2SO^4 + 6\,C = 6\,CO^2 + 3\,Na^2S.$$

Deuxième phase

$$Al^2Fl^6 + 3\,Na^2S = 6\,NaFl + 3\,S + 2\,Al.$$

Troisième phase

$$3\,S + O^9 + 3\,H^2O = 3\,SO^4H^2$$

$$6\,NaFl + 3\,SO^4H^2 = 3\,SO^4Na^2 + 6\,HFl.$$

Procédé de fabrication d'objets en métal au moyen d'un alliage de tungstène et de plomb, par Polti (Allemagne), rep. par Stutz. — (Br. 330944. — 6 avril. — 15 juillet. — 27 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que les corps sont intimement mélangés à parties égales et à l'état, broyé, granulé, pulvérulent par pilonnage, laminage, puis amenés à la forme voulue par compression à chaud ou à froid.

Perfectionnements dans la fabrication du sodium, par Société The Cassel Gold Extraction Company Ld (Angleterre), rep. par Thierry. — (Br. 330987. — 7 avril. — 15 juillet. — 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du sodium au moyen de l'hydrate fondu consistant dans l'emploi d'un diaphragme poreux séparant l'électrolyte à la cathode de l'électrolyte à l'anode, combiné avec un courant d'air ou autre gaz convenable dans le compartiment de l'anode pour y faciliter l'enlèvement de l'eau. Le diaphragme poreux peut être en aluminate de sodium ou en alumine seuls ou mélangés.

Procédé de fabrication de plomb spongieux, par Mercadier, rep. par Blétry. — (Br. 331006. — 7 avril. — 16 juillet. — 29 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer des oxydes métalliques dans le plomb à l'état pâteux, par un seul pétrissage.

Perfectionnements à la fabrication du nickel carbonyle et au traitement qui a pour but d'en retirer le nickel, par Dewar (Angleterre), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 331225. — 15 avril. — 22 juillet. — 2 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer de l'oxyde de carbone ou un mélange d'oxyde de carbone, et d'un ou plusieurs gaz inertes sous une pression 2 atmosphères sur du nickel métallique chauffé de manière à amener le récipient de 50 à 250°, puis à amener le nickel-carbonyle et les gaz qui l'accompagnent, encore sous pression, dans des tubes fortement chauffés où il se dissocie en déposant du nickel.

Nouveau produit industriel consistant en un genre d'alliage ou de composé binaire métallique fondu, par Société anonyme la Néo-Métallurgie, rep. par Thirion. — (Br. 331276. — 17 avril. — 23 juillet. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Produit constitué par un alliage ou un composé binaire métallique fondu, dont les composants sont le silicium et le manganèse, désigné sous le nom de *mangano-silicium*.

Description. — Ce composé s'obtient au four électrique en réduisant des oxydes de manganèse quelconques et de la silice mélangés avec du charbon en quantité suffisante.

Les proportions des divers éléments varient suivant le produit à obtenir de 50 à 90 $^0/_0$ de manganèse à 50 et 10 $^0/_0$ de silicium.

Nouvel alliage et son procédé de fabrication, par Just et Frith (Angleterre), rep. par Rinuy. — (Br. 331464. — 24 avril. — 29 juillet. — 27 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter dans un creuset ou autre récipient convenable les substances destinées à produire un alliage en les soumettant à une température élevée.

Description. — Le creuset est placé d'abord dans un four où il est porté à la température de 1100° C. On y introduit alors 24,5 à 30,7 de cuivre et après fusion du métal on le recouvre de coke broyé de manière à former une croûte, immédiatement après la formation de la croûte on introduit 5,5 kil. de borate de sodium en poudre et 225 grammes de terre de sienne brûlée, puis après trois à cinq minutes 1,5 kil. de nickel 50-50 en grains de la meilleure qualité. Quand le nickel est fondu on ajoute 450 grammes de vieilles ferrailles, puis 450 grammes de tôle de plomb, quinze minutes après on introduit de 450 à 590 grammes d'étain en grains, puis 12 kilogrammes de zinc. On laisse tomber la température qui était de 14 80 C. à 1095°, on met 6 grammes de chlorure double de sodium et de palladium et enfin 1,4 kil. d'aluminium sous forme de silicate, puis 18 grammes de vanadate de sodium et on amène la température à 1915° environ.

Procédé pour l'obtention de dépôts métalliques protecteurs contre l'oxydation, par Lévy, rep. par Bert. — (Br. 331669. — 1er mai. — 3 août. — 25 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir au préalable d'un dépôt de zinc destiné à recevoir ensuite la couche de métal protecteur tel que cuivre, nickel, argent etc.

Procédé de soudure de l'aluminium, par Sörensen (Danemarck). rep. par Burgin. — (Br. 331798. — 7 mai. — 7 août. — 1er octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir l'aluminium bien décapé d'une couche de chlorure de potassium, puis à chauffer à 600° C. au dessous de la fusion de l'aluminium et à 900° C. environ au-dessus, après refroidissement on couvre l'aluminium d'étain, on soude le métal en question sur cette couche à une température de 528° C.

Soudure autogène des métaux, par Jaubert, rep. par M. Mestral. — (Br. 331802. — 7 mai. — 7 août. — 30 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la soudure autogène au moyen d'oxygène ou d'air ou d'un gaz combustible, carburé, par un combustible liquide (pétrole, benzène, etc.) convenablement gazéifié.

Procédé d'obtention de dépôts électrolytiques, par Société anonyme « le Carbone », rep. par Chassevent. — (Br. 331930. — 11 mai. — 11 août. — 8 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à amener l'électrolyte en présence de la cathode au moyen d'un corps poreux tout en déterminant un mouvement relatif à la cathode et du corps poreux.

Perfectionnements dans les procédés de récupération des métaux précieux, par Sulman, Kirkpatrick, (Angleterre), rep. par Thirion. — (Br. 332140. — 16 mai. — 15 août. — 16 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à amener les minerais ou gangues broyés et mélangés avec un dissolvant, ou des solutions lessivées filtrées ou décantées contenant les métaux précieux, à travers

une colonne, pellicule ou feuille continue ou verticale ou inclinée de mercure maintenu continuellement chargé d'un métal électropositif tel que le sodium en vue de décomposer les combinaisons des métaux précieux présentées au mercure ainsi préparé.

Procédé de fabrication du silicium au moyen des silicates, par Homan (Norwège), rep. par Bert. — (Br. 332583. — 23 mars. — 28 août. — 31 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du silicium au moyen des silicates d'alumine, ou procédé de traitement des matières telles que l'argile, par exemple, en vue d'obtenir du silicium ou du ferrosilicium ou l'un et l'autre, et une scorie utilisable pour les productions de l'alumine : procédé consistant à chauffer un silicate d'alumine dans un four ou autre appareil, capable de fournir la température nécessaire avec un agent réducteur en quantité suffisante pour réduire la silice et certains oxydes tels que le sesquioxyde de fer, tandis que l'alumine n'est pas réduite.

Description. — *Exemple* : Ainsi soit une argile présentant la composition suivante : silice 47 %, alumine 38 %, oxyde ferrique 1 %, magnésie 0,25 %, potasse 0,25 %, eau 13,5 %. On ajoute pour 100 kilogrammes de cette argile 28 % en poids d'aluminium.

$$3\,SiO^2 + 4\,Al = 3\,Si + 2\,Al^2O^3$$

$$Fe^2O^3 + 2\,Al = Al^2O^3 + 2\,Fe$$

$$3\,FeO + 2\,Al = Al^2O^3 + 3\,Fe.$$

Procédé de sulfuration par voie humide des minerais de nickel, cuivre, zinc, etc. et hydroxydation de leurs métaux en vue de leur extraction, par Malzac, rep. par Faugé. — (Br. 1332596. — 6 mai. — 28 août. — 31 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de désulfuration des minerais sulfurés de cuivre, argent, zinc, cadmium, nickel, cobalt et hydroxydation de leurs métaux par l'action combinée du gaz ammoniac, de l'eau et de l'air sous pression ou à la pression ordinaire avec extraction concentrée des métaux solubles dans l'ammoniaque par l'action d'une solution ammoniacale sous pression ou à la pression ordinaire. Hydratation et dissolution consécutives des métaux (cuivre, argent, zinc, cadmium, nickel) des minerais carbonatés ou oxydés par l'action combinée du gaz ammoniac et de l'air sous pression ou à la pression ordinaire.

Nouvel alliage, par Routin et Mouraille, rep. par Thirion. — (Br. 332605. — 25 mai. — 28 août. — 3 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Alliage de plomb, d'antimoine et de sodium.

Description. — On prend plomb 1000 parties, antimoine 15 parties, et sodium 1 partie.

Procédé de préparation du zinc, par Raison sociale Gührs, rep. par Josse. — (Br. 33657. — 30 mai. — 31 août. — 4 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un zinc possédant des propriétés particulières consistant à faire fondre du zinc de toute provenance en y ajoutant jusqu'à arrêt de volatilisation un alliage de zinc et d'aluminium et de bismuth obtenu en faisant fondre ensemble de l'aluminium avec quantité égale de zinc et quelques dixièmes de bismuth.

Procédé de traitement au haut fourneau des minerais sableux et friables, par Loewenthal et Lippert, rep. par Sturm. — (Br. 332970. — 11 juin. — 8 septembre. — 12 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le minerai en briquettes avec addition de magnésite ou de magnésie, de coke et de charbon de bois pulvérisé, de chlorure de magnésium comme agglomérant, et à disposer ces briquettes dans le haut fourneau en couches dont chacune est constituée d'une couche de sable blanc et mélangé de sel, et particulièrement de sels empêchant l'encrassement.

Four à zinc, par Fromont et Bertrand, rep. par Brandon. — (Br. 333199. — 19 juin. — 4 septembre. — 17 novembre 1903.) (Demande de brevet déposée en Belgique le 18 septembre 1902, et 12 mai 1903.)

Objet du brevet. — Four à zinc, avec récupération continue et à renversement ou à chauffage à feu nu, dans lequel les récupérateurs ou les grilles sont mis hors de portée des infiltrations qui pourraient se faire par la sole et dans lequel les brûleurs sont répartis dans les pignons sur toutes la hauteur du creuset ; ce four étant, en outre, divisé longitudinalement en deux parties, par un mur, dans lequel, on ménage avantageusement des carneaux de refroidissement, ainsi qu'un espace, capable d'arrêter le laitier en fusion qui aurait accidentellement traversé la sole et créé sous le siège.

Soudure tendre, liquide, par Callmann et Bormann, rep. par Assi. — (Br. 333201. — 19 juin. — 14 septembre. — 19 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Soudure tendre consistant en une pâte, applicable au pinceau, et obtenue en broyant un métal à soudure tendre (étain, alliage d'étain) mélangé à un désoxydant tel le chlorure de zinc ou le chlorure d'ammonium et d'un épaississant brûlant sans laisser de résidu tel que la cellulose.

Procédé de réduction de combinaisons métalliques ou de fusion de métaux, notamment du nickel et du fer dans le four électrique, par Société Siemens et Halske Aktiengesellschaft (Allemagne). — (Br. 333218. — 19 juin. — 15 septembre. — 19 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de réduction de combinaisons métalliques ou de fusion de métaux tels que nickel, fer etc., dans le four électrique, consistant avant de procéder à la réduction ou à la fusion, à recouvrir l'électrode de charbon, inférieurement d'une scorie qui, à la température de réduction ou de fusion, se maintient soit à l'état liquide, tenace, soit à l'état solide et conduit bien le courant à ces températures telle qu'une scorie de magnésie, additionnée de spath fluor, entre le métal fondu et l'élec-

trode de charbon. Après avoir produit cette scorie, on la laisse refroidir à la température du rouge, et l'on commence la réduction du protoxyde de nickel, par exemple, à une densité assez faible de courant, en employant de préférence un courant continu.

Procédé de fabrication de l'antimoine, par Herrenschmidt, rep. par Chassevent. — (Br. 333340. — 24 juin. — 18 septembre. — 21 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer la majeure partie de l'antimoine en oxysulfure, antimoine métallique et oxyde d'antimoine et à transformer cet oxysulfure et oxyder l'antimoine métallique.

Description. — On se sert pour cela d'un convertisseur, tel que le convertisseur Manhès. Sur la sole on charge environ 50 kilogrammes de bois qu'on allume. On souffle, quand il est bien pris on charge encore 100 kilogrammes de coke, 500 kilogrammes de minerai, puis 50 kilogrammes de coke et 500 kilogrammes de minerai, ensuite on met une couche de coke de 50 kilogrammes et par-dessus de l'oxysulfure aggloméré provenant d'une opération précédente. On ferme la porte de charge, puis on souffle énergiquement à une pression de 0,50 m. d'eau. On continue à souffler en inclinant le convertisseur jusqu'à ce que la charge soit cuite à mort.

Four électrique avec chambre de réaction pour l'extraction des métaux de leurs minerais et leur affinage simultané, par Compagnie du Réacteur métallurgique, rep. par Lavoix et Mosen. — (Br. 333366. — 25 juin. — 18 septembre. — 28 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Four essentiellement formé par la combinaison entre elles de deux chambres juxtaposées, l'une la chambre de fusion, dans laquelle agit le courant électrique et une arrivée de vent, et l'autre, la chambre de réaction communiquant avec la première par le bas et par le haut et dans laquelle a lieu une insufflation simultanée d'un agent oxydant et d'un agent fondant tel qu'un jet de vapeur et d'air entraînant de la silice ou de la chaux et une plus ou moins grande quantité des oxydes des métaux en traitement ainsi que des hydrocarbures liquides.

Alliage d'aluminium, cuivre et cadmium, par Société Météorit Gesellschaft Mit Beschränkter Haftung, rep. par Nauhardt. — (Br. 333437. — 29 juin. — 21 septembre. — 25 novembre 1903).

Objet du brevet. — Alliage tenace, très malléable et ne se ternissant pas à la coulée composé de cadmium, de cuivre et d'aluminium.

Description. — On fond 90 à 95 $^0/_0$ d'aluminium, 4 à 6 $^0/_0$ de cuivre et 2 à 4 $^0/_0$ de cadmium.

Procédé de réduction superficielle des agglomérés d'oxydes métalliques, par Société anonyme le Carbone, repr. par Chassevent. — (Br. 333484. — 30 juin. — 23 septembre. — 26 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à plonger l'aggloméré porté à une température convenable pour la décomposition de l'hydrocarbure qui sert de liant dans un bain de matière pulvérulente telle que du sable, auquel est incorporé en proportions voulues un hydrocarbure.

Procédé de nickelage et produits en résultant, par Edison (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Brandon. — (Br. 333614. — 7 juillet. — 27 septembre. — 30 novembre 1303.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir des feuilles ou plaques ou objets en fer ou acier qu'on recouvre d'une mince couche ou revêtement de nickel par galvanoplastie à la manière ordinaire, puis à chauffer ces objets placés dans une cornue au milieu d'un gaz non oxydant, tel que l'hydrogène et à chauffer à une température, suffisante pour souder la pellicule de nickel au fer ou à l'acier, et on laisse refroidir dans le gaz non oxydant.

Procédé pour l'obtention du zinc électrolytique, par Kaiser (Allemagne), rep. par Brandon. — (333773. — 11 juillet. — 1er octobre. — 3 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à griller le minerai de zinc et à le mélanger avec une solution de chlorure de zinc. La masse s'agglomère et dès qu'elle est séchée on la traite à chaud par l'acide chlorhydrique. Les métaux tels que le fer, le plomb, l'argent etc. sont précipités à la manière ordinaire par des copeaux de zinc ou de l'oxyde de zinc mélangé de chlorure de chaux ; puis on électrolyse la solution au moyen d'une anode insoluble et d'une cathode en zinc, fer ou autre. Il est avantageux de faire tourner les cathodes autour d'un axe vertical.

Nouvelle composition soudante pour métaux et son procédé de fabrication, par Nodon et Dary, rep. par Picard. — (Br. 333783. — 11 juillet. — 1er octobre. — 3 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une composition soudante constituée par un métal tel que du plomb auquel on a incorporé un de ses sels haloïdes ou des sels haloïdes quelconques fusibles et obtenue par électrolyse de fils ou de bâtons de plomb qui forment anode dans un bain électrolytique dont l'électrolyte est constitué par un chlorure alcalin ou alcalino-terreux, légèrement acidulé par de l'acide chlorhydrique.

Procédé pour souder l'aluminium sous ses différentes formes, par Tomellini (Italie), rep. par de Mestral. — (Br. 334050. — 22 juillet. — 3 octobre. — 9 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer au chalumeau les pièces à joindre, maintenue bien en contact l'une avec l'autre, puis à souder avec des alliages d'étain et d'aluminium purs en proportions variées. (Demander le brevet déposé en Italie le 9 novembre 1902.)

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Thabuis, Wahl et Jandrier

A. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis.

Purification de l'indigo naturel ou synthétique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338311. — 16 mars 1903. — 16 mars 1904. — 16 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de purification de l'indigo naturel ou artificiel consistant à le traiter par un phénol ou un phénoléther qui dissout les impuretés sans toucher à l'indigo.

Description. — *Exemple :* Mélanger intimement, dans une marmite à oxydation, 1 kilogramme d'indigo broyé avec 3 kilogrammes d'acide phénique brut et chauffé au bain d'huile pendant plusieurs heures à une température de 120-140° C. environ, en ayant soin d'agiter. Après refroidissement, essorer la masse et laver successivement avec de l'acide phénique et de la soude caustique étendue, puis sécher ; l'indigo que l'on retire a une teneur de près de 100 %.

Procédé pour la fabrication de combinaisons d'hydrosulfites et leur emploi dans la teinture et l'impression, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 338385. — 20 mars 1903. — 21 mai 1904. — 17 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de combinaisons doubles de l'acide hydrosulfureux consistant à faire réagir les aldéhydes avec l'acide hydrosulfureux, ses sels ou sels doubles ; 2° à faire réagir les combinaisons bisulfitiques des aldéhydes avec de la poudre de zinc des acides, des bisulfites ou de l'acide sulfureux libre ; 3° à faire réagir les sels de l'acide hydrosulfureux avec les aldéhydes de la poudre de zinc et des acides.

Description. — *Exemple :* 450 grammes d'hydrosulfite de soude solide et concentré de la Société badoise sont mélangés avec 250 grammes de formol à 40 %, le mélange s'échauffe, on le congèle et la nouvelle combinaison se précipite.

Production d'un colorant monoazoïque susceptible d'être chromé sur fibre, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338494. — 27 mars 1903. — 28 mars 1904. — 24 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un monoazoïque dérivé de l'acide anthranilique et du p-crésol

Description. — *Exemple :* 137 kilogrammes d'acide anthranilique sont diazotés et on coule 108 kilogrammes de p-crésol, dissous dans 20 kilogrammes de soude à 40° Bé et additionnés d'un excès de carbonate, puis on isole comme d'habitude.

Production de colorants de la série de l'anthracène, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338529. — 30 mars 1903. — 30 mars 1904. — 26 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer un acide polyoxyanthraquinonemonosulfonique consistant à traiter l'acide anthraquinone β monosulfonique par l'acide sulfurique concentré et du mercure ou des sels de mercure en présence d'acide phosphorique ou arsénique ou l'acide azoteux et à condenser de l'acide polyoxyanthraquinonesulfonique avec des dérivés d'amines aromatiques.

Description. — Introduire peu à peu 10 kilogrammes d'azotite de sodium dans 126 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° Bé, puis on ajoute 10 kilogrammes d'anthraquinone-β-monosulfonate de sodium desséché à 110° C., 1 kilogramme d'acide m-arsénique ($d = 2{,}0$) et 1,200 kil. de sulfate de mercure. Porter graduellement à 210° C. dans l'espace de 2 heures, arrêter le chauffage dès qu'une pâte se dissout en rouge dans la soude caustique, etc., puis après refroidissement faire bouillir, additionner de chlorure de sodium, laisser refroidir et filtrer. Puis on chauffe en autoclave, à 160° C., 10 kilogrammes de l'acide oxyanthraquinonesulfonique ci-dessus et ajoute 100 kilogrammes d'aniline, puis on interrompt dès que la pâte ne se dissout plus en rouge dans l'acide sulfurique, mais en violet, soit au bout de 3 ou 4 heures au moins. On chasse l'excès d'aniline par un courant de vapeur d'eau et on précipite le nouvel acide au moyen du chlorure de sodium. Sur bain acide, le colorant teint la laine non mordancée en violet, et la laine chromée en bleu foncé.

Purification de l'indigo synthétique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338530. — 30 mars 1903. — 30 mars 1904. — 26 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à une température de 270° C. l'indigo finement pulvérisé jusqu'à disparition des produits rougis.

Procédé de fabrication d'une matière colorante monoazoïque en partant de l'acide o-amido-p-sulfobenzoïque et de phénylméthylpyrazolone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 338531. — 30 mars 1903. — 30 mars 1904. — 26 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide o amido-p-sulfobenzoïque avec la phénylméthylpyrazolone.

Description. — *Exemple :* Diazoter 21,7 kil. d'acide o-amido-p-sulfobenzoïque, puis verser peu à peu 17,5 kil. de phénylméthylpyrazolone, dissous dans la quantité équivalente de soude en présence de 15 kilogrammes de carbonate de soude. On précipite par le sel marin. Poudre jaune difficilement soluble dans l'eau.

Procédé de production de matières colorantes vertes de la série de l'anthraquinone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 338566. — 31 mars 1903. — 31 mars 1904. — 28 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre les leucotétraoxyanthraquinones avec des amines aromatiques ; on obtient ainsi des dialphylidodioxyanthraquinones.

Description. — *Exemple :* 50 kilogrammes de leuco-α-tétraoxyanthraquinone sont chauffés à 100-120° C. avec 50 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline et 300 kilogrammes d'aniline pendant plusieurs heures remuant jusqu'à ce que la fusion soit verte, 1 partie de la base obtenue est dissoute dans 10 parties d'acide sulfurique à 66° Bé et la solution est chauffée à 50-60° C., puis on verse dans l'eau et on précipite par le sel marin.

Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 338756. — 16 avril 1903. — 16 avril 1904. — 4 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les produits halogénés des acides 1 : 5 et 1 : 8-amidoanthraquinonesulfo avec des amines primaires aromatiques et à sulfoner ensuite. On met 10 kilogrammes de son sel de soude en suspension dans l'eau. On chauffe ensuite à 60° C. et on ajoute lentement 15 kilogrammes de brome et l'on chauffe ensuite tout le temps à 80°-90° C. On précipite par le sel marin. On chauffe pendant 6 heures, 10 parties de p-toluidine à 140°-150° C avec l'acide bromé ci-dessus et on précipite à 70° par l'acide chlorhydrique Pour sulfoner le produit obtenu, on dissout, par exemple, l'acide dans dix fois son poids d'acide sulfurique fumant à 3 °/₀ d'anhydride et on abandonne quelques heures à 20°. On verse dans l'eau et on précipite par le sel marin, etc.

Procédé de fabrication de laques nouvelles, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 339606. — 14 janvier 1904. — 23 avril 1904. — 24 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire des laques avec l'azo obtenu par combinaison du diazo de l'acide o-amidobenzoïque avec l'acide α-naphtolsulfonique.

Description. — *Exemple :* Mettre en suspension dans 200 kilogrammes d'eau, 10 kilogrammes d'une pâte à 10 °/₀ d'alumine hydratée. On ajoute une solution aqueuse de 6 kilogrammes du colorant azoïque de l'acide anthranilique avec l'acide 1-naphtol-3-6-disulfonique dans 500 kilogrammes d'eau, puis on fait couler une solution de chlorure de baryum à 5 °/₀.

Production de colorants disazoïques, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338782. — 4 mai 1903. — 4 mai 1904. — 4 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Production de disazoïques primaires de la dioxynaphtaline-1 : 5 en faisant réagir 2 molécules de diazos identiques ou différents sur la dioxynaphtaline-1 : 5. Ces colorants teignent la laine sur bain acide en nuances allant du rouge au bleu.

Description. — *Exemple :* Diazoter 195 kilogrammes de sulfanilate de sodium à 100 °/₀, sursaturer d'acétate de sodium et ajouter de la glace, puis 160 kilogrammes de dioxynaphtaline-1 : 5 en pâte à 3 °/₀. On additionne d'un grand excès de soude caustique, on refroidit à 0° en ajoutant de la glace, et on verse une seconde molécule de diazobenzènesulfo. La solution devient violet bleu. On ajoute de l'acide chlorhydrique et on précipite par le sel marin. Teint la laine sur bain acide en bordeaux foncé.

Procédé pour la production d'un colorant azoïque et pour la production de laques à l'aide de ce colorant, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 339947. — 27 janvier. — 29 avril. — 21 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les diazos de l'acide m-amidobenzoïque avec l'acide 2-naphtol-3-6-8-trisulfonique.

Description. — *Exemple :* On diazote 13,7 kil. d'acide m-amidobenzoïque, dissous dans 100 litres d'eau contenant une quantité suffisante de carbonate de sodium, par 7 kilogrammes de nitrite de sodium et 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé . On verse lentement le diazo dans une solution de 38,4 kil. de l'acide 2-naphtol-3-6-8-trisulfonique contenant un excès de carbonate sodique. Après quelques heures, on précipite par le chlorure de sodium. Teint la laine en bain acide en nuances orangées. Il forme, avec l'hydrate d'alumine et le chlorure de baryum, une laque orangée solide à la lumière.

Production de nouvelles matières colorantes basiques, par Société anonyme Fabrique baloise de produits chimiques (Suisse), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 340130. — 2 février. — 21 mai. — 27 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la rhodamine à l'état de base avec les dérivés des acides gras halogénés en présence ou non de dissolvants tels que l'alcool, la glycérine, etc.

Description. — *Exemple :* 3,750 kil de diméthylrhodamineasymétrique (B. F. 245593. — 6 mai 1895) à l'état de base sont chauffés avec poids égal d'alcool et 1 kilogramme de chloracétamide peu à peu et en ayant soin d'agiter à la température de 130° C. L'alcool distille et dès que le colorant est soluble dans l'eau, on laisse refroidir et on pulvérise le produit qui peut être employé directement à la teinture sans autre traitement.

Procédé de préparation électrolytique de matières colorantes azoïques, par Bœhringer et Sœhne (All.), rep. par Dony. — (Br. 340447. - 15 février. — 13 mai. — 6 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer par voie électrolytique dans une phase des azos en copulant le diazo aussitôt sa formation avec le corps à combiner ; pour cela on ajoute le composant à copuler acide immédiatement dans la liqueur anodique.

Description. — *Exemple :* Dans une cellule à diaphragme contenant une anode de platine et un agitateur, on soumet 93 parties d'aniline, 348 parties de sel R-naphtoldisulfonate de sodium, 69 parties de nitrite de sodium, 70 parties d'eau à l'action d'un courant électrique ; la cellule est entourée d'une lessive de soude étendue avec cathode en nickel. On obtient un ponceau G que l'on retire par les procédés connus. La température peut varier de 40 à 90° C. et la densité du courant de 0,50 à 7,5 amp. par centimètre carré sans changement sensible de résultat.

Procédé nouveau pour la préparation de dérivés de l'anthraquinone, par Société anonyme des produits Bayer (France), rep. par Thirion. — (Br. 340517. — 17 février. — 14 mai. — 8 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de la p-amidooxyanthraquinone et du p-alcoylamidoanthraquinone et leurs sulfos, consistant à traiter l'α-amidoanthraquinone ou l'α-alcoylamidoanthraquinone ou des sulfos qui dérivent de ces produits par l'acide sulfurique fumant ou monohydraté ou concentré ordinaire.

Description. — *Exemple :* Introduire 50 kilogrammes d'α-amidoanthraquinone dans 100 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 80 °/₀ d'anhydride à une température de 25 à 40° C. en agitant. Laisser reposer, au bout de quelques jours l'oxydation est complète. On dilue la fonte dans l'acide sulfurique monohydraté et on verse sur de l'eau glacée. On obtient ainsi la 1 : 4-amidooxyanthraquinone.

Procédé pour la production d'indoxyle ainsi que de ses homologues et de leurs dérivés, par Société anonyme Fabrique baloise de produits chimiques, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 340695. — 24 février. — 19 mai. — 13 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'augmenter le rendement en indoxyle par fusion de la phénylglycine avec de l'alcoolate de sodium mélangé à une quantité équivalente d'une solution alcoolique de potasse caustique.

Description. — *Exemple :* Dans une solution de 17 parties de potasse caustique bien sèche dans 15 °/₀ d'alcool absolu, on dissout 6,9 p. d'alcoolate de sodium et de potasse caustique, on mélange 0,5 de sulfite de sodium et on élimine l'alcool au bain d'huile en présence du vide vers la fin de l'opération. Au résidu de la distillation de l'alcool encore chaud, on ajoute 40 parties de potasse caustique et 20 parties de sel de sodium de la phénylglycine et on chauffe à 220° C. On ajoute ensuite encore 1 partie de sodium et 0,50 p. de sulfite de sodium. On maintient la masse en fusion à 240°-250° C. pendant une heure. On peut remplacer la phénylglycine par tout autre arylglycine.

Procédé perfectionné pour la production de matières colorantes d'indigo de fusion leuco de la phénylglycine et de ses dérivés au moyen d'amidures alcalins, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 338824. — 26 mai 1903. — 26 mai 1904. — 4 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder les leucoindigos au moyen de l'air en présence de nitrates alcalins.

Description. — *Exemple :* Une fusion d'indigo leuco obtenu (B. F. 312763. — 17 juillet 1901) de 300 kilogrammes de sel potassique de la phénylglycine et la quantité nécessaire d'amidure de sodium (ce dérivé préférablement dilué avec l'alcali caustique) est introduite dans environ 4 000 litres d'eau dans lesquels sont dissous préalablement environ 25 kilogrammes de nitrate de sodium ou une quantité équivalente de nitrate de potassium tout en ayant soin d'introduire simultanément un courant d'air ou d'oxygène pour oxyder rapidement le leucodérivé de l'indigo.

Production de colorants gris de la série de l'anthracène, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 341126. — 12 janvier. — 1er juin. — 30 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de production de colorants de l'anthraquinone allant du gris bleu au gris rouge en fondant avec des alcalis caustiques les diamidoanthraquinones-1 : 5, 1 : 8, 1 : 3, 2 : 6, 2 : 7, ou leurs sulfos ainsi que leur mélange.

Description. — Incorporer petit à petit dans 300 kilogrammes de potasse caustique fondue portée à 180° C. 100 kilogrammes de diamidoanthraquinone-1 : 5, puis chauffer le tout pendant 1 heure entre 190-200° C. Couler, faire bouillir et filtrer.

Procédé de fabrication de laques à l'aide de colorants soufrés, par Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 341246. — 14 mars. — 2 juin. — 2 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter la solution d'un sel convenable à la solution alcalino-sulfureuse du colorant et à précipiter la laque à l'aide d'un agent oxydant en ajoutant, s'il est nécessaire, une substance convenable.

Description. — *Exemple* : 20 parties du colorant noir au soufre T extra sont dissoutes dans de l'eau à l'aide de 15 parties de sulfure de sodium. On ajoute une solution de 25 parties de chlorure de baryum, et on fait passer un courant d'air jusqu'à oxydation complète et que le précipité ait atteint sa plus grande intensité.

Production de sels solubles de colorants basiques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338857. — 11 juin 1903. — 11 juin 1904. — 29 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la base du colorant par un acide gras supérieur insoluble et un alcali ou un sel faisant fonction d'alcali ou bien un sel alcalin d'un acide gras.

Description. — *Exemple :* Combiner à la température du bain marie 100 parties d'acide oléique avec 35 parties de violet benzylé. On additionne la couleur insoluble dans l'eau de 20 parties de soude caustique à 40° Bé, puis on agite le colorant. Le sel qui en résulte est soluble dans l'eau.

B. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl.

I. — AZOÏQUES

Préparation de p-acétylamido o-amydophénol et de colorants qui en dérivent, par Léopold Cassella et Cie à Francfort. — (Br. anglais 22289 — 15 octobre 1903. — 18 août 1904.)

Objet du brevet. — Nitration du p-acétylamidophénol et réduction du nitré ainsi obtenu. Combinaison des diazoïques dérivés de l'amine avec les phénols ou les amines.

Description. — La nitration du p-acétylamidophénol fournit un dérivé nitré qui contient le groupe nitré en position ortho de l'OH. La réduction donne le p-acétylamido o-amydophénol qui cuit en aiguilles fusible à 249°.

Exemple. — 50 kilogrammes de p-acétylamidophénol sont dissous dans 250 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé à 0°. On y ajoute 72 kilogrammes d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique à 60 °/₀. En diluant avec 500 kilogrammes de glace. le dérivé nitré se précipite ; on le réduit en ajoutant du fer et un peu d'acide acétique. Le diazoïque de l'amine se combine aux phénols et aux amines en donnant des colorants qui ne diffèrent que peu de ceux du brevet 3182. (Voy. *Mon. Scientifique*, 1904, brevets, p. 118.) Ces colorants se distinguent par leur solidité, ils teignent la laine en général en bleu noir.

Préparation de nouveaux colorants azoïques, par les Farbenfabriken Bayer à Elberfeld. — (Br. anglais 26132. — 30 novembre 1903. — 8 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants pour laine, en combinant en solution acide le dérivé diazoïque de l'acide o-amidophénolsulfurique, ou ses homologues avec l'$\alpha_1\alpha_3$-amidonaphtol.

Description. — Dans le brevet anglais 18169 (Voy. *Mon. Scientifique* 1903, brevets, p. 140.) Ces auteurs ont déjà décrit les colorants azoïques résultant de la combinaison des acides p-amidophénolsulfoniques avec l'$\alpha_1\alpha_3$ amidonaphtol en solution alcaline. On arrive à des colorants nouveaux en opérant la copulation en milieu acide.

Exemple. — On diazote 19 parties d'acide o-amidophénol o-sulfurique à la manière ordinaire et le diazoïque est versé dans une solution de 20 parties de chlorhydrate d'$\alpha_1\alpha_3$-amidonaphtol, en neutralisant l'acide minéral par de l'acétate de sodium. Après avoir agité pendant quelque temps on chauffe, alcanilise et précipite par le sel. Le colorant teint la laine, en bain acide en violet, rouge devenant noir par un traitement au chrome. Le colorant obtenu en combinant l'$\alpha_1\alpha_3$-amidonaphtol en milieu acide avec le diazoïque.

De l'acide o amidophénol-p sulfonique	teint la laine en noir après chromage
» o amidophénol p chloro o-sulfonique	» » »
» o-amido-o-crésol parasulfonique	» » »

Préparation d'orthonitro o-amido p-acétylamido-phénol et de colorants qui en dérivent, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 24409. — 10 novembre 1903. — 22 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'o-amido o-nitro p-acétylamidophénol par nitration et réduction subséquente du p-acétylamidophénol.

La nouvelle base diazotée est ensuite combinée aux acides naphtolsulfoniques.

Description. — *Exemple* : 15 kilogrammes de p-acétylamidophénol sont dissous à 9° dans 75 kilogrammes d'acide sulfurique et on ajoute 44 kilogrammes d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique à 60 °/₀. Après quelques heures, on ajoute 200 kilogrammes de glace. Le dérivé dinitré ci-contre : se précipite. Il est lavé, transformé en sel sodique puis introduit dans 48 kilogrammes de sulfure de sodium dissous dans 300 litres d'eau et chauffé à 25°.

OH — H^2Az — AzH² — AzH (COCH³)

La température s'élève à 50° et la couleur devient rouge brune.

Lorsque la réduction est complète. on acidifie, ce qui précipite le dérivé nitro-amidé. La diazotation donne un précipité orangé qui se combine aux acides amidonaphtolsulfoniques pour former des colorants teignant la laine en bleu très solide.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par Léopold Cassella. — (Br. anglais 3096. — 8 février 1904. — 8 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'o-nitro o-diazo p acétylamidophénol avec les acides naphtolsulfoniques.

Description. — L'o-nitro o-acido p-acétylamidophénol s'obtient d'après le brevet 24409 précédent. Le dérivé azoïque qui résulte de la combinaison de son diazoïque avec les acides naphtolsulfoniques constitue un colorant précieux, susceptible d'être chromé sur la fibre et de devenir exceptionnellement résistant. Il teint la laine en violet bleu ne changeant pas de nuance par chromage.

Perfectionnements dans la préparation d'oxyazoïques par la Badische Anilin et Soda Fabrik à Ludwigshafen. — (Br. anglais 27372. — 14 décembre 1903. — 14 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Traitement d'un dérivé diazoïque d'un acide α-naphtylaminesulfonique par des substances alcalines et qui provoque le remplacement d'un groupe sulfonique par le groupe hydrosyle.

Description. — Tous les acides α-naphtylaminesulfoniques qui renferment le groupe sulfonique dans

la position 2, sont transformés en diazoïques puis ceux-ci mis en contact avec des substances alcalinisées, perdent le groupe SO^3H qui se trouve en ortho du groupement diazoïque et le remplacent par OH.

Exemple.— 42,7 p. du sel disodique de l'acide naphylaminetrisulfonique 1, 2, 4, 6 sont dissous dans 150 parties d'eau. On y ajoute 12,5 p. d'acide chlorhydrique et une solution de 7 parties de nitrate de soude dans 15 parties d'eau.

Le dérivé azoïque se sépare de suite. Quand la diazotation est terminée, on ajoute 26,5 p. de carbonate de soude sec, dans 100 parties d'eau et on agite pendant 3/4 d'heure, puis on y verse une solution de 16 parties de β-naphtol dans 40 parties d'eau et 13 parties de soude caustique (à 35 $^0/_0$ NaOH). On continue à agiter à 50° jusqu'à ce que la formation de la couleur soit complète, on acidifie par HCl et précipite par le sel. Le dérivé ainsi préparé est un hydroxyorthoazoïque. Il teint la laine en brun rouge, devenant bleu noir par un traitement au bichromate.

Azoïques pour laques.

Préparation de nouveaux colorants azoïques et de laques qui en dérivent, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 28563. — 29 décembre 1903. — 6 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison des diazoïques des α-amidoanthraquinones ou de leurs acides sulfoniques avec les acides naphtolsulfoniques.

Description. — Ces colorants sont précieux pour la préparation des laques. Pour préparer ces laques, on dissout ou on met en suspension dans l'eau les sels alcalins de ces colorants et on mélange avec une solution d'un sel de calcium, baryum etc.

La préparation même des colorants azoïques, ne présente rien de particulier. Ces laques sont en général des rouges plus ou moins bleuâtres.

Préparation de nouvelles laques colorées, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 1389. 19 janvier 1904. — 27 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Combinaisons de l'acide diazoanthranilique avec les acides α-naphtolsulfoniques et préparation de sels alcalino-terreux, de ces colorants.

Description. — *Exemple* : 10 parties d'une pâte d'alumine à 10 $^0/_0$, sont mélangées avec 200 parties d'eau et à cette suspension on ajoute 6 parties de l'azoïque résultant de la combinaison de l'acide diazoanthranilique avec l'α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfonique dans 500 parties d'eau. On ajoute ensuite une solution de 5 $^0/_0$ de chlorure de baryum jusqu'à ce que la précipitation de la laque soit complète.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques spécialement propres à la fabrication de laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 2469. — 1er février 1904. — 8 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide o-chloroparatoluidinesulfodiazoté avec le β-naphtol et préparation de laques avec ce colorant.

Description. — L'o-chloro p-toluidine peut être facilement sulfonée en donnant un acide sulfonique dans lequel le groupe sulfonique occupe la position ortho par rapport au groupe amidé.

CH^3 — Cl — SO^3H — AzH^2

Le dérivé sulfurique ainsi préparé, diazoté et combiné au β-naphtol donne des azoïques rouges dont les sels de Ca, Ba, sont insolubles même dans l'eau bouillante.

Préparation de matières colorantes dérivées de l'o-chloro-p-toluidine et du β-naphtol, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 6840. — 21 mars 1904. — 31 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison de la diazo o-chloro-p-toluidine au β-naphtol.

Description. — La combinaison s'effectue en solution alcaline et il est bon d'y mélanger un peu d'huile pour rouge Turc, d'acide oléïque ou de savon. On peut y ajouter également les supports devant former les laques.

Perfectionnements dans la préparation d'azoïques, par Bœhringer et Sœhne, à Waldhof. — (Br. anglais 2608. — 2 février 1904. — 1er décembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre une solution aqueuse d'un nitrite et d'une amine à l'action d'un composant acide, en suspension dans la cellule anodique.

Description. — Par suite du passage du courant, l'amine se diazote et se combine au composé qu'on a ajouté avec une vitesse plus grande que la vitesse de décomposition. On peut ainsi se passer de refroidir et la copulation peut se faire dans une seule opération.

Exemple. — Préparation du sel sodique de l'aniline azo-2 naphtol-3-6-disulfonique. (Ponceau 2-G.)

On mélange 10 parties d'aniline, 32,7 p. d'acide β-naphtoldisulfo-R, et 9,1 p. de nitrite de soude avec 100 parties d'eau. On électrolyse à l'aide d'un courant arrivant par une anode en platine, la cathode étant en nickel et plongeant dans une solution de potasse. L'intensité du courant varie de 0,5 à 7,5 ampères par décimètre carré et la température de 40-90°.

Quand le courant à produit la réaction chimique le colorant est isolé de la solution rouge.

On a expliqué cette action de l'électricité par le transport de l'ion AzO^2.

Perfectionnements dans la préparation des couleurs pour mordant, par K. Œhler, à Offenbach. — (Br. anglais 13941. — 20 juin. — 24 novembre).

Objet du brevet.— Combinaison de la m-oxydiphénylamine avec un diazonaphtolsulfonique, en solution acide.

Description. — *Exemple* : 59,65 p. de 2,5 amidonaphtol-7-sulfonique, sont diazotées à l'aide de 125 parties d'acide chlorhydrique à 20° Bé et 19 parties de nitrite de soude à 15°, on laisse couler dans la suspension du dérivé diazoïque une solution de 49 parties de m-oxydiphénylamine dans 69,5 p. de soude caustique à 35° Bé et 300 parties d'eau et 136 parties d'acétate de soude.

Dès que tout le dérivé azoïque a disparu, le tout est chauffé à 30°, on précipite par le sel et filtre. Le colorant ainsi obtenu est une poudre brune teignant la laine en brun rouge devenant brun foncé par un chromage subséquent.

Perfectionnements dans la préparation des matières colorantes, par K. Œhler à Offenbach. — (Br. anglais 1581. — 21 janvier 1904. — 17 novembre 1904.)

Objet du brevet. — 1° Procédé consistant à faire agir en solution alcaline le chloro o-amidophénol diazoté sur les colorants monoazoïques qui résultent de la combinaison en milieu acide d'un dérivé azoïque du benzène ou du naphtalène sur l'acide 2, 5, 7 amidonaphtolsulfonique.

2° Combinaison de nitro-o amidophénol diazoté en milieu alcalin sur les monoazoïques obtenus en combinant en solution acide les dérivés diazoïques du benzène avec les 2, 5, 3, 7 amidonaphtoldisulfonique.

Description. — Les nouveaux colorants ont la formule de constitution suivante :

SO³H Az = Az — R

$C^6X^2Cl . (OH) — Az = Az —$ [noyau] $— AzH^2$

OH

ou bien

SO³H

$C^6X . Y . (OH) Az = Az —$ [noyau naphtalénique] $— AzH^2$

SO³H Az = Az — R

Tous ces colorants teignent la laine en nuances devenant noires par un chromage.

2. — ANTHRACÈNE

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène et de produits intermédiaires, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 23179. — 21 octobre 1903. — 11 août 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés chlorés de l'indanthrène en traitant celui-ci par le chlorure de sulfuryle ou par le mélange d'acide nitrique et chlorhydrique. La chloroanthraquinone azine qui se forme est ensuite réduite.

Description. — On a décrit dans le brevet 4035 de 1902, la production de dérivés halogénés de l'indanthrène. Quand on traite l'indanthrène par le chlorure de sulfuryle, on obtient du chloro indanthrène, de même en traitant l'indanthrène par un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique, il se forme un corps nouveau jaune brun, qui est la chloroanthraquinone azine et qui par réduction fournit du chloroindanthrène.

Préparation de matières colorantes dérivées de l'anthracène, les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 23392. — 28 octobre 1903. — 1er septembre 1904.)

Objet du brevet. — Condensation d'un dérivé halogéné de la 1,5 ou 1,8-amidooxyanthroquinone avec les amines primaires.

Description. — On sait qu'en nitrant l'anthraquinone o-sulfonique il se forme la 1,5 ou 1,8 nitro anthraquinonesulfonique qui, par réduction, donne les acides amidoanthraquinonesulfoniques correspondants. Ces acides chauffés sous pression, avec les terres alcalines donnent les amydooxyanthraquinones dont les dérivés halogénés, condensés avec les amines, donnent des colorants qui teignent la laine en bleu très solide.

Aussi le dérivé bromé de la 1,5 ou 1,8-amidooxyanthraquinone, s'obtient en traitant par le brome, le produit en suspension dans l'eau à 60°, 10 kilogrammes de l'amidooxyanthraquinone sont bromés à l'aide de 30 kilogrammes de brome et le mélange est finalement porté à 100°. Le dérivé bromé est filtré et séché ; c'est une poudre orangée insoluble dans l'eau, chauffé avec l'aniline et précipité par l'alcool, elle forme des cristaux foncés qui sont transformés en dérivé sulfoniques. Celui-ci teint la laine en bleu très pur.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 712. — 11 janvier 1904. — 20 octobre 1904.)

Objet du brevet. — On chauffe une diamidoanthraquinone ou un mélange de diamidoanthraquinones avec les alcalis caustiques.

Description. — Le procédé employé est similaire de celui qui permet de préparer l'indanthrène par fusion de la β-amidoanthraquinone avec la soude caustique. Si l'on fond les diamidoanthraquinones avec les alcalis, on obtient des gris qui peuvent être employés comme l'indanthrène en teinture et impression.

Les diamidoanthraquinones qui peuvent être utilisées sont la diamide 1,5, 1,8, 1,3, 2,6 ou 2,7. Tous les colorants ainsi obtenus possèdent la même solidité précieuse de l'indanthrène.

Préparation de colorants de l'anthracène, par les FARBWERKE. de Hœchst. — (Br. anglais 26182. — 30 novembre 1903. — 27 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Condensation des oxy en amidoanthraquinones avec les dérivés sulfonés ou carboxylés des amines aromatiques.

Description. — La condensation s'effectue en présence d'agents réducteurs on peut employer à la place les leucodérivés. Tous les dérivés amidés ou hydroxylés qui conviennent ont la constitution :

```
       R'          R
       |           |
      / \  /CO\   / \
R' —|   |/     \|   |— H
R' —|   |\     /|   |— H
      \ /  \CO/   \ /
       |           |
       R'          R
```

dans laquelle R représente un des hydroxyles ou un groupe amidé tandis que R' représente soit de l'hydrogène soit un autre hydroxyle ou amidogène. A cette catégorie appartiennent la quinizarine, 1, 4, 5-trioxyanthraquinone, le 1, 4. 5, 8-tétraoxyanthraquinone, le bordeaux d'alizarine, la 1, 4, 5, 6, 8-pentacyanine, le 1, 4-amidooxyanthraquinone.

Exemple. — On chauffe dans un appareil à reflux pendant 3 à 4 heures, 10 kilogrammes de 1, 4, 5, 8-tétraamidoanthraquinone, 30 kilogrammes de sulfanilate de sodium, 12 kilogrammes de chlorure d'étain, 10 kilogrammes d'acide borique et 15 kilogrammes d'acétate de soude anhydre dissous dans 50 kilogrammes d'acide acétique. Le produit est ensuite dilué avec de l'eau et chauffé à l'ébullition, la solution bleue est précipitée par du sel. Le colorant teint la laine en bleu.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. anglais 4998. — 29 février 1904, — 24 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Condensation des acides polyhydroxyanthraquinonesulfonique avec l'ammoniaque.

Description. — *Exemple* : On chauffe ensemble à l'autoclave, vers 120°, 10 parties du sel sodique des acides polyxyanthraquinonesulfoniques avec 109 parties d'une solution d'ammoniaque. Ces polyoxyanthraquinones s'obtiennent en traitant les acides anthraquinone β-monosulfoniques simultanément avec l'acide sulfurique concentré. l'acide nitreux et le mercure. ou un sel de mercure.

Les nouveaux acides amidodihydroxyanthraquinonesulfoniques produisent des teintures couleur de fuchsine sur la laine non mordancée et brun violet sur le mordant de chrome.

Perfectionnements dans la préparation d'orthooxyanthraquinones et d'o-oxyanthraquinonesoxysulfoniques, par Michael ILJINSKIJ à Krefeld. — (Br. anglais 25738. — 25 novembre 1903. — 25 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'o oxyanthraquinones orthométaoxyanthraquinone, d'orthoanthraquinones oxylsulfoniques, en traitant les sels alcalins ou alcalino terreux des acides orthosulfoniques, orthométasulfoniques, avec ou sans addition de sel alcalin ou alcalino-terreux par l'eau sous pression.

Description. — Les acides anthraquinonedisulfoniques 1,5 ou 1,8 qui n'avaient été jusqu'ici obtenus qu'avec difficulté, se préparent au contraire facilement en sulfonant en présence de sels de mercure. Les bases alcalino-terreuses transforment rapidement les acides sulfoniques en dérivés hydroxylés surtout si on évite la présence d'alcalis libres dans la fonte

Exemple. — 100 parties de sel potassique de l'anthraquinone-o-sulfonique sont mis en suspension dans deux fois leur poids d'eau chaude, on y ajoute 20 parties de chaux éteinte, 30 parties de salpètre et 200 parties d'une solution à 20 $^0/_0$ de chlorure de calcium, et le tout est chauffé à l'autoclave pendant 10 heures à 180-200°. En diluant ensuite dans l'eau et précipitant par l'acide chlorhydrique on obtient environ 66 parties d'érythrooxyanthraquinone pure.

Perfectionnements dans la préparation d'alizarine, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. anglais 7398. — 28 mars 1904. — 22 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'alizarine en chauffant l'anthraquinone avec la soude caustique ou la potasse en présence d'un oxydant.

Description. — Jusqu'ici on avait considéré l'oxydation directe de l'anthraquinone en alizarine comme impossible et on était obligé de passer par l'intermédiaire des acides sulfoniques.

L'anthraquinone peut être oxydée directement en la chauffant avec une solution concentrée de potasse aqueuse en présence d'oxydants tels que les chlorates, les nitrates, les peroxydes, etc. L'alizarine ainsi obtenue est d'une grande pureté

Exemple. — On dissout de 20 à 30 parties de chlorate de potasse dans 100 parties d'eau on y ajoute 300 parties d'un mélange de soude et de potasse caustique, puis on y introduit 100 parties d'anthraquinone. Le tout est chauffé vers 200°, jusqu'à ce que tout l'oxydant a été employé. La fonte est dissoute dans l'eau et oxydée par un courant d'air pour réoxyder l'oxanthranol formé finalement l'alizarine est précipitée par un lait de chaux et filtrée le précipité est traité par l'acide chlorhydrique qui dissout la chaux et on dissout ensuite l'alizarine dans la soude caustique qui laisse l'anthraquinone insoluble.

Perfectionnements dans la préparation de dérivés de l'anthraquinone, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (Br. anglais 4377. — 22 février 1904. — 22 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de p-amidooxyanthraquinone, de paralkylamidooxyanthraquinones

ou leurs acides sulfonés, en traitant l'α-amidoanthraquinone, l'α-alkylamidoanthraquinone ou ses acides sulfoniques par l'acide sulfurique fumant avec ou sans acide borique.

Exemple. — 50 parties d'α-amidoanthraquinone sont introduites dans 1000 parties d'acide fumant à 80 °/₀ SO^3 à une température de 25-40°. Après quelques jours, l'oxydation est complète. La fonte est alors diluée avec de l'acide sulfurique, puis versée sur de la glace l'$\alpha_1\alpha_2$-amidooxyanthraquinone se précipite.

3. — INDIGO

Perfectionnements dans la préparation de la pâte d'indigo pouvant être utilisée directement dans la fermentation, par la Badische Anilin und Soda Fabrik.— (Br. anglais 3108. — 8 février 1904. — 24 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Description : Quand on emploie de l'indigo pur ou de l'indigo synthétique dans les cuves à fermentation, il faut ajouter une substance telle, que la farine qui serve d'aliment au ferment. A l'état de pâte ces substances se conservent mal, il faut alors ajouter un antiseptique qui empêche ultérieurement la fermentation. Les auteurs ont trouvé que l'addition d'une substance alcaline permet à ces pâtes de se conserver très bien.

Ainsi, on mélange 200 parties d'indigo pur en poudre, 100 parties de son, 100 parties de farine, 50 parties de mélasse, et 10 parties de chaux, et on ajoute le tout à 540 parties d'eau, de façon à faire une pâte homogène.

Perfectionnements dans la préparation d'indoxyle et de ses homologues, par les Fabriques chimiques, de Bâle. — (Br. anglais 5303. — 3 mars 1904. — 22 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Traitement d'un sel d'une phényl ou tolylglycine par un mélange d'alcali caustique, de sodium métallique et un mélange d'un alcali et d'un alcoolate alcalin, tel qu'on l'obtient en dissolvant du sodium dans la potasse alcoolique et évaporant l'alcool.

Description. — Quand on fond les sels des phénylglycines avec les alcalis caustiques, on n'obtient que 8 à 10 °/₀ d'indoxyle, un meilleur rendement est obtenu en chauffant avec un alcali caustique et un alcoolate de sodium. Le rendement est augmenté considérablement si l'on emploie un mélange d'alcoolate de sodium et de potasse. Ce mélange s'obtient en dissolvant du sodium dans la potasse alcoolique et évaporant dans le vide.

Perfectionnements dans la préparation d'indigo blanc, par la Badische Anilin und Soda Fabrik.— (Br anglais 6226. — 14 mars 1904. — 31 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'indigo blanc en oxydant un composé indoxylique avec de l'indigo en présence ou en l'absence d'un véhicule d'oxygène.

Description. — L'indoxyle et l'acide indoxylique peuvent être oxydés en employant comme oxydant l'indigo lui-même. Il n'est pas nécessaire d'isoler l'indigo on peut traiter l'indoxyle ou l'acide indoxylique par une quantité insuffisante d'oxydant pour transformer le tout en indigo. De plus en ajoutant un agent catalytique, tel qu'un sel de fer, ou un sulfite alcalin, la vitesse se trouve augmentée.

Exemple. — On met en suspension 35 parties d'indigo finement divisé dans 2 000 parties d'eau et on chauffe le tout à environ 90°. On y ajoute ensuite graduellement, en mélangeant 400 parties d'une fonte contenant 9 °/₀ d'indoxyle obtenu en fondant 30 parties d'un sel alcalin d'une glycine avec 20 parties de soude caustique et 50 parties de chaux vive. Après quelque temps la solution devient orangé foncé, et l'indigo se dissout en indigo blanc. L'excès d'alcali peut être saturé et la solution est prête pour la cuve.

Perfectionnements dans la préparation d'indoxyle et de ses dérivés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 6225. — 14 mars 1904. — 31 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Fusion de l'hydroxy-éthylaniline avec un alcali caustique, avec ou sans agent déshydratant.

Description. — Quand on chauffe l'oxy-éthylaniline avec des alcalis caustiques, ou une amide ou un métal alcalin, elle est transformée en indigo.

Exemple. — On mélange 37 parties d'oxyéthylaniline. $C^6H^5AzHCH^2CH^2OH$ avec 500 parties de potasse caustique et on chauffe dans un autoclave pendant 1 heure vers 280-290°. La masse est ensuite dissoute dans l'eau et oxydée par un courant d'air qui précipite l'indigo.

4. — COLORANTS SULFURÉS

Préparation de colorants jaunes et orangés contenant du soufre, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 21800 — 9 décembre 1903. — 28 juillet 1904.)

Objet du brevet. — On fond avec du soufre à 170-195°, le produit de la réaction du sulfure de carbone sur 1 molécule de métatoluylène diamine, ou bien on chauffe à 220-225° avec du soufre, le produit précédent préalablement porté à 235°.

Description. — Dans le brevet français 326113, se trouve décrit le colorant jaune-brun qui se forme, lorsqu'on chauffe avec le soufre un produit appelé hypo-urate de métatoluylènediamine. Ce produit s'obtient en traitant 1/2 molécule de sulfure de carbone par 1 molécule de métatoluylènediamine.

Dans le présent brevet, on prend comme matière première le produit qui se forme quand on traite molécules égales de sulfure de carbone et de métatoluylènediamine en solution alcoolique. Le produit qui se sépare est chauffé avec du soufre à 170-190° et donne un colorant teignant le coton en jaune vif.

Perfectionnements dans la préparation des colorants sulfurés, par K. Œhler, à Offenbach. — (Br. anglais 12270. — 30 mai 1904. — 28 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants bleu foncé, en chauffant avec les polysulfures alcalins à

100-125°, la dinitrophénylchlorooxytolylamine qui s'obtient en condensant le dinitrochlorobenzène avec le p-amidochlorocrésol.

Description. — D'après les indications qu'on trouve dans la littérature chimique, il semble qu'il faille chauffer à température élevée les dérivés de la diphénylamine qui résultent de la condensation de dinitrochlorobenzène avec ceux du p-amidophénol dont les deux positions ortho par rapport à l'OH sont occupées. Ainsi, dans le brevet français 336630, il est dit que pour transformer la dinitrodichlorooxydiphénylamine de la constitution :

Cl
OH —⟨ ⟩— AzH —⟨ ⟩— AzO^2
CH^3 AzO^2

en matière colorante, il faut chauffer à 170°. De même, dans le cas de la dinitrophényloxytolylaminesulfonique il faut chauffer à 150°.

Les auteurs ont trouvé que déjà à 100°, la dinitrophénylchlorooxytolylamine :

Cl
OH —⟨ ⟩— AzH —⟨ ⟩— AzO^2
CH^3 AzO^2

est convertie en colorant bleu foncé contrairement aux précédents qui sont décrits comme étant noirs.

Préparation de colorants sulfurés, par la Société pour l'industrie chimique, de Bâle.— (Br. anglais 23188. — 26 octobre 1903. — 11 août 1904.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre des dérivés alkylés du m-amidophénol en présence d'amines ou de phénols.

Exemple. — On chauffe à 180-200°, un mélange de 14 parties de diméthyl m-amidophénol, 15 parties de p-amido acétanilide, 22 parties de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. La masse refroidie est pulvérisée et dissoute dans le sulfure de sodium, la solution est employée directement à la teinture. On peut purifier le colorant par les méthodes ordinaires. Il teint le coton en brun jaune. On peut employer à la place de la p.amidoacétanilide la métatoluylènediamine ou la paratoluidine.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes sulfurées, par Harry C. Cosway et la United Alkali Cie, à Liverpool. — Br. anglais 22966. — 23 octobre 1903. — 11 août 1904.)

Objet du brevet. — On chauffe en solution alcaline, un mélange de dinitrobenzène d'acide p-amidobenzène sulfonique et le produit obtenu est dissous dans l'eau et précipité par l'acide chlorhydrique. Ce produit intermédiaire est ensuite fondu avec du p-amidophénol, du sulfure de sodium et du soufre.

Description. — *Exemple :* 16,8 gr. de dinitrobenzène, 19,5 gr. d'acide p-amidobenzènesulfonique sont chauffés avec 20 grammes de soude caustique et 1 litre d'eau jusque 200-210°. A ce moment la masse solide est dissoute dans l'eau bouillante et la solution acidifiée par l'acide chlorhydrique est saturée de sel. Le produit intermédiaire est rassemblé, et est traité comme suit : 2 grammes de ce produit, sont chauffés avec 2 grammes de p-amidophénol et 12 grammes de sulfure de sodium et 1 gramme de soufre sont chauffés jusqu'à ce que la masse soit desséchée. Le produit sec teint le coton en vert.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par E. Næf et Levinstein. — (Br. anglais 25700. — 7 décembre 1903. — 13 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Condensation du nitrosophénol, du nitrosoorthocrésol, avec un acide amidosulfonique de la série benzénique ou naphtalique dont la position para par rapport sur groupe amidé est libre, et traitement du produit de condensation par le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* 45 parties d'acide naphtylaminesulfonique 1,6, sont dissous dans 140 parties d'acide sulfurique à 70 $^0/_0$ à la température de 30°. En refroidissant une partie de l'acide sulfonique se précipite. On ajoute 25 parties de nitrosophénol, après que la condensation est terminée, la solution foncée est versée dans une solution concentrée contenant 25 parties de carbonate de soude. Le produit de la réaction se sépare à l'état de masse résineuse, mais il est préférable de le réduire par une solution diluée de sulfure de sodium qui donne un leucodérivé soluble.

On le précipite par un acide. Il est ensuite chauffé avec du soufre et des sulfures alcalins et donne un colorant qui teint le coton en bleu vert.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par la Badische Anilin und Soda fabrik. — (Br. anglais 24930. — 16 novembre 1903. — 27 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Production de colorants sulfurés dérivés des indophénols qui s'obtiennent en oxydant ensemble un phénol et la dichloro p-phénylènediamine.

Description. — L'oxydation du phénol et de l'o-o-dichloro-p-phénylènediamine s'effectue à la manière habituelle, et l'indophénol est chauffé avec du soufre et des sulfures alcalins en solution aqueuse. Le colorant est précipité par un courant d'air, il teint le coton en gris devenant à l'air d'un violet trèspur.

Perfectionnements dans la préparation de colorants noirs, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 26379. — 2 décembre 1903. — 10 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures d'un mélange de p-phénylènediamine et d'o-nitrophénol.

Description. — On obtient des colorants noirs lorsqu'on fond avec le soufre une diamine benzénique et un nitrophénol. Ainsi le mélange de p-phénylènediamine et d'o-nitrophénol donne un beau noir. On arrive au même résultat en employant les azoïques obtenus au moyen d'amines volatiles.

Il est probable que dans la première phase de la réaction il se forme un indophénol qui réagit ensuite avec le soufre.

Préparation de nouveaux colorants sulfurés, par l'AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin. — (Br. anglais 7725. — 31 mars 1904. — 1er décembre 1904.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre d'un mélange de diformyl-p-phénylènediamine, métatoluylènediamine et de soufre.

Description. — *Exemple :* On mélange 40 parties de soufre, 10 parties de métatoluylènediamine, 14 parties de diformyl-p-phénylènediamine et on chauffe graduellement jusqu'à 200-210°. Quand le dégagement d'hydrogène sulfuré a cessé on arrête l'opération et pulvérise la masse. Le produit teint le coton en jaune.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes sulfurées, par KALLE et Cie. — (Br. anglais 19973. — 16 septembre 1903 — 8 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des rosindulines qui s'obtiennent en fondant avec le p-amidophénol, l'acide chlorhydrique et un composé capable de former la naphtylènediamine 1,4.

Description. — Quand on fond le chlorhydrate de benzène azo α-naphtylamine avec le p-amidophénol, on obtient une trioxyphénylrosinduline. Au lieu de cela, on peut aussi fondre l'α-naphtylamine avec le p-amidophénol et une substance capable de fournir de l'oxygène comme le p-introphénol ou la p-nitraniline. On peut aussi employer comme oxydant, l'α-nitronaphtaline.

La trioxyphénylrosinduline obtenue est fondue avec le soufre et les sulfures et le colorant se dissout dans les sulfures en violet rouge.

5. — COLORANTS DIVERS

Préparation de colorants destinés à augmenter la sensibilité des plaques, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (Br. anglais 25144. — 18 novembre 1903. — 1er septembre 1904.)

Objet du brevet. — Traitement de la quinaldine ou de ses homologues par les éthers sulfuriques pour les éthérifier et traitement ultérieur par les alcalis caustiques.

Description. — Ces colorants sont destinés à augmenter la sensibilité des plaques à certaines couleurs. Les produits préparés à l'aide des iodures alcooliques sont désignés sous le nom de cyanines.

Exemple. — 286 parties de quinaldine sont chauffés au bain-marie avec 308 parties de sulfate d'éthyle. Il se forme le dérivé :

CH

— C — CH^3

— CH

Az

C^2H^5 $OSO^3C^2H^5$

auquel on ajoute 5 fois son poids d'alcool et 57 parties d'une solution à 10 % de potasse. La solution rouge est évaporée à sec, puis extraite à l'éther pour enlever les résines et le nouveau colorant est purifié par cristallisation dans l'éther.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de la série naphtalique, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. anglais 2468. — 1er février 1904. — 1er décembre 1904.)

Objet du brevet. — Condensation de la naphtazarine avec un acide sulfonique d'une amine aromatique ou encore condensation de la naphtazarine en suspension dans l'eau avec un acide sulfonique d'une amine aromatique en présence d'acide borique.

Dans un brevet 21297 de 1897, se trouvent décrits les colorants bleu noirs obtenus en condensant la naphtazarine avec les amines aromatiques et sulfonant ensuite.

On peut obtenir ces colorants en condensant la naphtazarine avec les acides sulfoniques des amines aromatiques, en suspension aqueuse en présence d'acide borique Sous le nom de naphtazarine se trouvent compris les produits obtenus avec l'α-dinitronaphtaline 1,5 ou 1,8. Ces colorants ainsi obtenus teignent en bleu devenant après chromage d'un beau bleu noir.

Préparation d'un nouveau produit tinctorial, par MARY KEY BELL, à Knoxville (Etats-Unis). — (Br. anglais 14566. — 28 juin 1904. — 8 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Composition renfermant du savon neutre, un colorant d'aniline, de l'alun en proportions définies.

C. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

AZOÏQUES

Matières colorantes tétra azoïques oranges. Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. américain 763761. — 7 janvier. — 28 juin 1904.

Ce procédé consiste à combiner une molécule du dérivé tétrazoïque d'une azooxyamine de la formule

$$O\begin{cases} Az - R - AzH^2 \\ Az - R - AzH^2 \end{cases}$$

dans laquelle R représente un radical alphylique, avec deux molécules de l'acide 2, 5, 7-amidonaphtol-sulfonique. On obtient ainsi des matières colorantes possédant la formule générale

$$O\begin{cases} Az - R - Az = Az - Y \\ Az - R - Az = Az - C^{10}H^5 - x \end{cases} \begin{cases} AzH^2 & (2) \\ OH & (5) \\ (SO^3Na)x \end{cases}$$

qui se présentent sous la forme de poudres rouge-brun, solubles dans l'eau avec une coloration jaune-rouge Elles teignent directement le coton non mordancé en donnant des teintes oranges qui diazotées sur la fibre et développées, au β-naphtol, fournissent des rouges bordeaux solides au lavage.

La matière colorante ayant pour formule :

$$O\begin{cases} Az - C_6H_4 - Az = Az - C^{10}H^4\begin{cases} AzH^2 & (2) \\ OH & (5) \\ SO^3Na & (7) \end{cases} \\ Az - C_6H_4 - Az = Az - C^{10}H^4\begin{cases} AzH^2 & (2) \\ OH & (5) \\ SO^3Na & (7) \end{cases} \end{cases}$$

se dissout dans l'eau avec une coloration orange, elle est à peine soluble dans l'alcool, se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu-rouge et se comporte avec le coton comme il a été précédemment indiqué.

Matières colorantes brunes pour laines. K. Oehler, Anilin und Anilinfarbenfabrik, Offenbach-sur-Mein. — (Br. américain 767069. — 13 avril. — 9 août 1904.)

On combine les acides sulfoniques de l'α-diazonaphtolène avec la métaoxydiphénylamine. Ce sont des poudres brunes se dissolvant dans l'eau avec une coloration rouge-jaunâtre et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge violacé. Sur laine, elles donnent des teintes qui par traitement au bichromate deviennent brun-noir.

Matière colorante azoïque rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 765079. — 12 avril. — 12 juillet 1904).

Cette matière colorante peut être obtenue en combinant le diazo de l'orthochloroparatoluidine avec l'acide 2-naphtol, 3-6-disulfonique. Cette matière colorante est difficilement soluble dans l'eau froide, mais se dissout bien dans l'eau chaude. Sous la forme du sel de baryum elle forme une laque rouge brillante, à peu près insoluble dans l'eau, réduite par le zinc en solution renfermant de l'ammoniaque elle donne la base initiale et un acide amidonaphtol disulfonique.

Matière colorante azoïque jaune rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, Ludwigshafen. — (Br. américain 765080. — 12 avril. — 12 juillet 1904.)

Cette matière colorante peut être obtenue en combinant au β-naphtol le diazo de l'orthochloroparatoluidine. Elle est insoluble dans l'eau, peut former une laque jaune rouge et par réduction fournit de l'amidonaphtol et la base initiale.

Matière colorante azoïque. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 765581. — 29 septembre 1903. — 29 juillet 1904.)

On sulfone le dérivé acétylé de la 2-4-dichloro 1-naphtylamine puis sépare le groupe acétyle et diazote l'acide sulfoné. Ce dérivé est transformé en acide hydroxychlorodiazonaphtolènesulfonique que l'on combine au β-naphtol. La matière colorante ainsi obtenue est soluble avec une coloration bleue dans l'eau renfermant du carbonate de sodium, l'acide chlorhydrique fait passer au rouge cette coloration tandis que la soude caustique la fait virer au violacé. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violet-bleu. Elle donne sur laine des teintes brun-violet qui deviennent bleu-noir par traitement au bichromate de potasse.

Matières colorantes azoïques rouges. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 761123. — 5 mars. — 31 mai 1904.)

Ces matières colorantes peuvent être obtenues au moyen des diazo-α-amidoanthraquinones et des acides naphtol-sulfoniques. Elles sont solubles dans l'eau, donnant sur laine des teintes variant du jaune rouge au brun rouge et forment avec les terres alcalines des laques rouges ou brunes.

L'α-amidoanthraquinone diazotée donne avec l'acide β-naphtol 6-8-disulfonique une matière colorante dont le sel de sodium est soluble dans l'eau avec une coloration jaune-rouge, de cette solution aqueuse l'acide libre est précipité par addition d'acide chlorhydrique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique à 66° B avec une coloration jaune rouge, donne sur laine, en bain acide, des teintes jaune-rouge et forme des laques contenant à la fois du baryum et de l'aluminium.

Matières colorantes azoïques. C. F. Bœhringer et Söhne, à Mannheim Waldhof. — (Br. américain 761310. — 16 mars 1903. — 31 mai 1904).

On obtient des dérivés diazoïques en soumettant à l'anode d'un système électrolytique une solution aqueuse renfermant une amine, un acide et un nitrite.

Le Ponceau 2 G est obtenu en soumettant à l'anode d'un système électrolytique un mélange composé en poids de aniline 10 parties, acide β-naphtoldisulfonique 32,7 parties et eau 100 parties. La cathode est en platine.

Matières colorantes brunes. A. K. Œhler, à Offenbach-sur-Mein. — (Br. américain 767070. — 16 juin. — 9 août 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en condensant les acides sulfoniques à noyau hétérogène du β-diazo-α naphtol avec la métaoxydiphénylamine. On obtient des poudres brun-noir se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette, dans l'eau avec une coloration brune, de cette solution l'acide chlorhydrique précipite la matière colorante. En bain acide elle teint la laine en orangé-brun qui passe au brun par un traitement au chrôme.

Matière colorante bleue pour laine. Cassella et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. américain 749195. — 3 septembre 1903. — 12 janvier 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant à un dérivé hydroxylé du naphtalène, l'acide acétodiamidophénolsulfonique de la constitution à

$$C^6H^2OH\ (1)\ AzH^2\ (2)\ AzH.\ CO.\ CH^3\ (4)\ SO^3H\ (6)$$

Elle est facilement soluble dans l'eau avec une coloration violette qui tourne au ponceau par addition d'acide acétique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une intense coloration violet-bleu, Elle donne sur laine des teintes rouges, qui sous l'action du bichromate deviennent d'un bleu intense et présentent une grande solidité.

Matière colorante azoïque rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 752562. — 4 mars 1902. — 16 février 1904.)

Cette nouvelle matière colorante est obtenue au moyen de l'acide 4-chloraniline, 5-sulfonique et du béta-naphtol ; traitée convenablement par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, elle se transforme en acide sulfoné initial et en alpha amidobétanaphtol.

Matière colorante azoïque. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 754315. — 19 mars 1903. — 8 mars 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant la paradiazoéthylphénylnitrosamine avec l'acide 1-8-dihydroxynaphtalène-3-6-disulfonique et saponifiant le produit obtenu.

Par réduction, elle donne de la monoéthylparaphénylène diamine et de l'acide amido 1-8-dihydroxy-naphtalène 3-6-disulfonique.

Matière colorante azoïque rouge-violet. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 754856 — 9 décembre 1902. — 15 mars 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant le diazodérivé de l'acide 1-4-naphtylamine sulfonique à la 1,8-naphtalènediamine.

Elle est soluble dans l'eau avec une coloration rouge-violette, se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution bleue. En bain acide, elle donne sur les fibres animales, des teintes rouge violet passant au brun sous l'action du bichromate de potassium. Réduite par l'ammoniaque et le zinc en poudre, cette matière colorante fournit l'acide sulfonique original et du 1-8-4-triamidonaphtalène.

ANTHRACÈNE

Matière colorante dérivée de l'anthracène. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br américain 753657. — 19 décembre 1900. — 1er mars 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en faisant réagir 12 parties de brome sur 1 partie d'un mélange d'acides α et β-anilidoanthraquinone monosulfonique, puis traitant par l'ammoniaque le dérivé bromé. Elle se dissout dans l'eau avec une coloration brun-violet qui n'est pas altérée par addition de soude caustique ou carbonatée. Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une coloration brune. Elle donne sur la laine mordancée au chrôme des colorations variant du bleu gris au bleu-noir.

Dérivé de l'anthracène. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 753659. — 1er décembre 1903. — 1er mars 1904.)

Ce dérivé est obtenu en traitant l'indanthrène par un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. Il est coloré en jaune brun, est insoluble dans l'eau et les agents de réduction le transforment en chlorindanthrène.

Matières colorantes dérivées de l'anthracène. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 754264. — 10 avril 1903. — 8 mars 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en traitant l'acide anthraquinone β-monosulfonique par l'acide sulfurique concentré et le mercure en présence d'acide phosphorique et d'acide nitreux, puis à combiner l'acide purpurine sulfonique ainsi obtenu avec un composé aromatique amidé. L'une des matières colorantes de cette classe se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette qui tourne au bleu par addition d'acide borique. La solution aqueuse additionnée de soude caustique est bleue ou violette. Elle teint en noir la laine mordancée au chrôme.

Procédé de préparation d'α-hydro-oxyanthraquinone. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 755801. — 10 décembre 1903. — 29 mars 1904)

On chauffe avec de l'eau et à une température de 190° C. un mélange de chaux et d'acide anthraquinone monosulfonique. Puis par addition d'acide chlorhydrique à la masse on sépare l'α-hydroxyanthraquinone formé.

Acide 1,5-nitroanthraquinone sulfonique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 757057. — 12 janvier. — 12 avril 1904.

Le sel de potassium de cet acide se présente sous la forme de plaques microscopiques à arêtes vives, difficilement solubles dans l'eau froide. Les agents de réduction le transforment en acide 1,5-amidoanthraquinone sulfonique. Lorsqu'on le traite par une solution aqueuse de méthylamine il se transforme en acide 1-méthylamidoanthraquinone-5-sulfonique.

Acide 1,8-anthraquinone sulfonique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 757058. — 12 janvier. — 12 avril 1904.)

Le sel de potassium de cet acide se présente sous la forme d'aiguilles microscopiques difficilement solubles dans l'eau froide. Les agents de réduction le transforment en acide 1,8-amidoanthraquinone sulfonique et traité par une solution aqueuse de méthylamine il se transforme en acide 1-méthylamido-anthraquinone-8-sulfonique.

Matières colorantes dérivées de l'anthracène. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 763233. — 29 mars. — 21 juin 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en condensant avec de l'ammoniaque des acides polyhydroxy-anthraquinonesulfoniques. Elles se dissolvent dans l'eau chaude avec une coloration rouge violacé passant au violet par addition de soude caustique et au rouge par addition de carbonate de soude. Elles se dissolvent avec une coloration jaune rouge dans l'acide sufurique concentré et avec une coloration rouge sang dans l'aniline.

Matière colorante bleue dérivée de l'anthraquinone. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 764837. — 27 janvier. — 12 juillet 1904.)

Cette matière colorante est l'acide sulfonique de la méthylamidoparatolylamido-β-méthylanthraquinone. Le sel d'ammonium est une poudre bleu foncé soluble dans l'eau froide plus soluble à chaud, à peu près insoluble dans l'alcool éthylique et le chloroforme. Il se dissout dans la pyridine avec une coloration bleue verdâtre. La solution aqueuse bleue tourne au rouge par addition d'acide chlorhydrique et est ramenée au bleu par l'ammoniaque. Il se dissout avec une coloration violette dans l'acide sulfurique à 66° Bé et en bain acide teint la laine en bleu.

Procédé d'obtention d'une matière colorante bleue dérivée de l'anthraquinone. Farbwerke autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 748375. — 28 août. — 24 décembre 1903)

On traite par le brome la 1,5 amidoxyanthraquinone Le dérivé bromé obtenu est chauffé avec de l'aniline et le produit de condensation, transformé en acide sulfonique, au moyen d'un acide sulfurique fumant pas trop concentré.

Cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre bleu foncé, facilement soluble dans l'eau avec une coloration bleu pur, passant au violet par addition de carbonate de sodium ou de soude caustique. Elle est précipitée de sa solution aqueuse, par les acides minéraux dilués ainsi que par le sel marin. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue qui tourne au rouge par une petite addition d'eau, tandis qu'une plus grande quantité forme un précipité bleu.

D'autres matières colorantes peuvent également être obtenues au moyen d'autres amidoxyanthraquinones ou d'autres amines aromatiques.

Matière colorante dérivée de l'anthraquinone. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 749913. — 24 juillet 1902. — 19 janvier 1904.)

Cette nouvelle matière colorante est obtenue en condensant la purpurine avec l'acide sulfanilique. Elle donne sur la laine mordancée en chrome des teintes variant du bleu noir au violet noir. Sa solution aqueuse additionnée de soude caustique devient bleu violet. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentrée avec une coloration rouge violet qui devient plus terne par addition d'acide borique.

Matières colorantes dérivées de l'anthraquinone. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 754768. — 15 octobre 1903. — 15 mars 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en traitant par les acides sulfoconjugués des amines primaires la 1-4-5-8 leucotétraoxyanthraquinone. Celle obtenue au moyen de l'acide sulfanilique se présente à l'état sec sous la forme d'une poudre soluble dans l'eau, mais précipitée de sa solution aqueuse par un excès d'acide minéral. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue. Chauffée avec de la soude caustique et de la poudre de zinc, elle donne une solution orange qui filtrée reprend sa couleur bleue initiale par exposition à l'air. Elle donne sur la laine mordancée ou non, des teintes bleues remarquables par leur solidité à la lumière, aux acides et aux alcalis.

Procédé de préparation de l'anthrarufine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 765201. — 10 décembre 1903. — 19 juillet 1904.)

On obtient la 1,5-dioxyanthraquinone en chauffant un mélange d'acide 1,5-anthraquinone disulfonique dans l'eau de chaux à une température de 180 à 190° C. On acidule la masse et sépare la 1,5-dioxyanthraquinone formée.

Nouveau procédé de préparation de la chrysazine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 765637. — 18 mai. — 19 juillet 1904.)

On obtient la 1,8-dioxyanthraquinone en chauffant l'acide 1,8-anthraquinonedisulfonique avec de l'hydroxyde de baryum et de l'eau, à une température de 170 à 180° C. acidulant la masse et isolant la dioxyanthraquinone formée.

Matière colorante dérivée de l'anthracène. Babische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 767259. — 29 avril. — 9 août 1904.)

« The Official Gazette » se contente de dire que cette matière colorante peut être obtenue au moyen de la 1-5-diamidoanthraquinone. A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre brun noir à peu près insoluble dans l'eau. Elle donne avec l'hydrosulfite de soude et la soude caustique une solution brune qui teint le coton en brun passant au gris par exposition à l'air.

Trioxyanthraquinone. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 772857. — 18 août. — 18 octobre 1904.)

Cette nouvelle trioxyanthraquinone se présente après cristallisation dans l'acide acétique, sous la forme d'aiguilles rouges fusibles à 273-274° C. ; le dérivé triacétylé est en aiguilles fusibles à 223-228°C. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu violet tournant au bleu par addition d'acide borique. Sa solution dans la soude caustique alcoolique est bleue et possède un spectre caractéristique avec 3 bandes dans l'orange, le jaune et le vert. Elle teint en bleu rouge le coton mordancé à l'alumine et en bleu violet le coton mordancé au chrome.

INDIGO ET DÉRIVÉS

Procédé de préparation de l'indoxyle. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 731385. — 31 mars. — 16 juin 1903.)

En mélangeant de l'acide phénylglycinorthocarboxylique avec un alcali caustique et chauffant le mélange en présence d'eau et dans le vide jusqu'à ce que la combinaison se soit effectuée, on obtient de l'indoxyle et de l'acide indoxylique.

Procédé de préparation de l'indoxyle. Chemische Fabrik Von Heyden, à Radebeul. — (Br. américain 737836. — 12 juin 1902. — 1er septembre 1903.)

On chauffe la phénylglycine avec des alcalis caustiques, des alcoolates alcalins et des terres alcalines.

Obtention d'indoxyle et de ses dérivés. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin. — (Br. américain 746965. — 9 septembre 1902. — 15 décembre 1903.)

On chauffe un dérivé de la phénylglycine avec de l'oxyde de baryum.

Obtention d'indoxyle et de ses dérivés. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 756171. — 9 septembre 1902. — 29 mars 1904.)

On chauffe un dérivé de la phénylglycine avec de l'oxyde de sodium et un dissolvant approprié.

Procédé d'obtention d'indigo chloré. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 761007. — 11 février 1902. — 24 mai 1904.)

Suivant les différentes revendications ce produit serait obtenu : en traitant l'acide cyanométhylanthranilique par le chlore, puis la soude caustique, l'anhydride acétique, un alcali caustique et l'air. En traitant par l'anhydride acétique, un alcali caustique et l'air, l'acide phénylglycocolle orthocarboxylique ; en traitant par un alcali caustique et l'air un dérivé acétylé de l'indoxyle chloré ; en traitant ainsi un dichloroindoxyle on obtient un indigo tétrachloré facilement soluble dans l'acide acétique glacial en donnant une solution qui, lorsqu'elle est froide est bleue, facilement soluble dans l'acide sulfurique monohydraté en donnant une solution qui froide est verte, facilement soluble dans le sulfure de carbone et teignant le coton en bleu.

Procédé de décharge pour les indigos halogénés. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 760817. — 25 février. — 24 mai 1904.)

Ce procédé consiste à imprimer sur l'étoffe teinte avec un mélange de bichromate de potassium, un double fluorure d'antimoine, un sulfate d'antimoine et un épaississant, on sèche et soumet ensuite à l'action d'un acide faible.

Procédé de préparation d'indoxyle, etc. Fabriques de produits chimiques de Bale, à Bâle. — (Br. américain 761440. — 9 mars. — 31 mai 1904.)

On obtient de l'indoxyle, ses homologues de dérivés en fondant les sels alcalins et autres dérivés des arylglycines et de leurs dérivés avec des alcalis caustiques, du sodium métallique, un sulfite neutre et le produit de la réaction du sodium sur la potasse caustique alcoolique.

Procédé de purification de l'indigo. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 765590. — 10 avril 1903. — 19 juillet 1904.)

Ce procédé consiste à chauffer l'indigo synthétique à une température inférieure à celle de son point de substantiation, mais suffisante pour chasser les impuretés, entre 200 et 270°C.

Indigo bromé. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 765996. — 17 octobre 1902. — 26 juillet 1904.)

On obtient un indigo bromé, en électrolysant avec ou sans diaphragme, une solution renfermant de l'acide sulfurique et de l'acide bromhydrique tenant en suspension de l'indigo.

Procédé pour l'obtention d'indigo. Meister, Lucius et Brüning, de Hœchst-s/M. — (Br. américain 768455. — 16 février. — 23 août 1904.)

En fondant l'acide anthranilique avec un glycollide, on obtient un acide glycollide anilide ortho carboxylique, qui se présente sous la forme de cristaux incolores fusibles à 167° C. peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et l'acétone, on le fond avec des alcalis caustiques et le leucodérivé ainsi obtenu est transformé en indigo, par oxydation en solution aqueuse.

ACRIDINE

Matières colorantes acridiniques. Fabrique de Matières Colorantes, autrefois J. R. Geigy, à Bâle. (Br. américain 740468. — 28 juillet. — 6 novembre 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues en fondant une base aromatique formylée avec une métadiamine et le sel d'une base.

Elles se présentent sous la forme de poudres brunes se dissolvant dans l'eau avec une coloration orange ou brune, et soluble dans l'alcool, avec une coloration orange d'une fluorescence verte, insoluble dans l'éther et le benzène, soluble dans l'acide sulfurique concentré et donnent sur le coton mordancé au tanin, ou sur le cuir des teintes variant du jaune orange au brun.

Matière colorante dérivée de l'acridine. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 740981. — 22 septembre. — 15 décembre 1903.)

On chauffe une amido acridine ou un jaune d'acridine avec de la glycérine. La matière colorante obtenue teint en jaune orange le coton passé en tanin. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré passe au vert lorsqu'on le chauffe à 100° C. et reste verte après refroidissement.

Procédé de fabrication de matières colorantes jaune oranges. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 766540. — 27 novembre 1903. — 2 août 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en traitant les leuco-glycinacridine avec des acides minéraux et des alcools, puis on oxyde. On obtient ainsi des poudres brun rouge se dissolvant dans l'eau avec une coloration jaune orangée; difficilement solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le benzène et la ligroïne, solubles dans l'acide sulfurique concentrée avec une coloration jaune et une fluorescence verte. Elles teignent en jaune orangé le cuir et le coton mordancé au tanin.

COLORANTS SULFURÉS

Matière colorante sulfurée jaune orange. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 760110. — 25 février — 17 mai 1904.)

On chauffe avec du soufre la toluylène diurée. A l'état sec, cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre rouge brun. Lorsqu'elle est obtenue par évaporation de la solution de sulfure de sodium, elle est soluble dans l'eau. Cette solution teint le coton en jaune rouge solide.

Matières colorantes sulfurées. Société Anonyme des Matières Colorantes de Saint-Denis, à Paris. — (Br. américain 763320. — 7 juillet 1903. — 21 juin 1904.)

On forme d'abord un indophénol en oxydant un mélange de paraphénylènediamine alkylée et d'un phénol.

Sur cet indophénol, on fait réagir successivement le sulfure de sodium, puis le produit de la réaction du chlorure de soufre sur un phénol.

Matière colorante sulfurée jaune. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 773386. — 23 juin. — 23 octobre 1904.)

Le produit de la réaction du sulfure de carbone sur la métatoluylène diamine, est chauffé à haute température, en présence de bases aromatiques et de soufre, puis on fond le produit sulfuré ainsi obtenu avec des sulfures alcalins.

La matière colorante se présente sous la forme d'une poudre brune insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther de la benzène, soluble dans les sulfures alcalins chauds.

Obtention de laques au moyen de matières colorantes sulfurées. Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 772936. — 30 juillet. — 25 octobre 1904.)

Les matières colorantes sulfurées que les sulfures alcalins convertissent en leucodérivés presque incolores ou en produits de réduction moins colorés donnent des laques, lorsqu'on ajoute un sel métallique à leur solution dans les sulfures alcalins et précipite la laque au moyen d'un agent d'oxydation.

Matière colorante sulfurée bleue. K. Œhler, à Offenbach-s/M. — (Br. américain 775570. — 26 mai. — 22 novembre 1903.)

On chauffe à une température de 100 à 125° C. avec des polysulfures alcalins la dinitrophénylchlorooxytolylamine que l'on peut obtenir en condensant le dinitrochlorobenzène ($Cl : AzO^2 : AzO^2 = 1, 2, 4$) avec le paraamidoorthochloroorthocrésol ($OH : CH^3AzH^2 : Cl = (1,2,4,6)$). En bain de sulfure alcalin, cette matière colorante donne sur coton non mordancé des teintes bleu foncé. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue et, avec le sulfure de sodium étendu, elle forme une solution bleu verdâtre, d'où l'acide chlorhydrique précipite des flocons bruns.

Matières colorantes sulfurées bleues. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 776264. — 3 mai 1903. — 29 mai 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en chauffant une diéthylparaamidoparaoxymétachlorodiphénylamine, ses dérivés indophénoliques ou thiosulfoniques avec plus d une partie de soufre pour 4 parties de sulfure de sodium cristallisé et en présence d'un solvant approprié.

Ces matières colorantes sont des poudres bleu noir, facilement solubles dans les sulfures alcalins chauds, solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue, légèrement solubles dans l'alcool avec une coloration rouge violet fluorescent presque insolubles dans l'acide acétique glacial. En bain de sulfure alcalin, elles teignent en bleu coton non mordancé.

Matière colorante sulfurée bleue. Farbwerke à Hœchst-s/M. — (Br. américain 763193. — 30 mars. — 2 juin 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant de 100 à 120° C. un mélange de soufre de sulfure de sodium et de disparaoxyphénylpara (1) diamidodiphénylamine. A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre bleu foncé à reflets métalliques, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzène, l'acide acétique glacial et les acides dilués, se dissolvant dans les lessives caustiques diluées avec une coloration bleue et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte. La solution verte de la matière colorante dans le sulfure de sodium teint le coton en bleu indigo solide.

Matières colorantes sulfurées orangées ou sulfurées brunes. Schœllkopf, Hartfort et Hanna, à Buffalo N.-Y.

Ces matières colorantes obtenues en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins des acides sulfoconjugués de la série aromatique. Elles sont solubles dans l'eau et teignent directement le coton en orangé ou en brun.

Matière colorante sulfurée bleue. Fabrique de Produits Chimiques, autrefois Sandoz, à Bâle.— (Br. am. 747643. — 14 juillet. — 22 décembre 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre à une température de 170 à 210° C. la paraoxyparaamidométaméthyldiphénylamine. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, facilement soluble dans les solutions faibles de sulfures alcalins avec une coloration bleue qui, à chaud, passe au brun. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration bleue, et en bain de sulfure alcalin donne sur le coton non mordancé des teintes bleues, solides aux alcalis, au lavage et à la lumière.

Matière colorante sulfurée verte. Badische Anilin und Soda Fabrik, Ludwigshefen. — (Br. américain 750113. — 27 mai 1902. — 19 janvier 1904.)

Cette matière colorante sulfurée peut être obtenue au moyen du violet de méthylène, du tétrasulfure de sodium, du bisulfure de carbone et de l'alcool. Elle se dissout dans l eau contenant un sulfure alcalin, cette solution donne sur coton non mordancé des teintes vertes qui tournent au bleu par traitement ou bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

Matière colorante sulfurée bleue. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshefen. — (Br. américain 755428. — 17 août 1902. — 22 mars 1904.)

On chauffe avec du phénol, du soufre et un sulfure alcalin du violet de méthyle ou un dérivé thiazinique. La matière colorante obtenue donne directement sur coton des teintes bleues. Elle se dissout avec une coloration dans les solutions de soude caustique. De ces solutions elle est précipitée par l'acide carbonique, mais non par l'air pur.

Matière colorante sulfurée noire. K. Lauch, à Uerdingen. — (Br. américain 764733. — 20 juillet 1901. — 12 juillet 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant à 180° C. avec du soufre et des sulfures alcalins. une solution de paraamidodinitrodiphénylamine. Elle est un peu hygroscopique, facilement soluble dans l'eau froide contenant du sulfure de sodium avec une coloration verte qui devient bleue par addition de sulfure de sodium (?). Cette solution versée sur une feuille de papier est rapidement oxydée et devient bleu noir. Les acides minéraux ou acétique précipitent une poudre noire qui se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution bleu ou bleu vert. Elle teint directement le coton en noir intense qui s'améliore par traitement en sulfite de cuivre ou en bichromate, et devient alors très résistant aux acides, aux alcalis et à la lumière.

Matière colorante sulfurée noire. K. Lauch, à Uerdingen. — (Br. américain 764734. — 7 août 1901. — 12 juillet 1904.)

Ce brevet a pour objet l'obtention d'une matière colorante peut-être identique à celle décrite ci dessus et obtenue en chauffant en solution étendue la paraamidodinitradiphénylamine avec du soufre et des sulfures alcalins.

Procédé pour rendre stables les matières colorantes sulfurées. K. Lauch, à Uerdingen. — (Br. américain 764734. — 17 février 1902. — 12 juillet 1904.)

Ce procédé consiste à soumettre à l'action de l'air les matières colorantes pulvérisées, obtenues par l'action du soufre et des sulfures alcalins sur la paraamidodinitrodiphénylamine.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET AUTRES

Obtention de camphre. Chemische Fabrik auf Aktien, Berlin. — (Br. américain 770940. — 29 avril. 26 septembre 1904.)

On fait réagir une solution aqueuse de permanganate sur de l'isobornéol, et sépare le camphre qui prend naissance.

Combinaisons d'hydrosulfites et de formaldéhyde. Louis Descamps, à Lille. — (Br. américain 769593. — 23 septembre 1903. — 6 septembre 1904.)

Ces composés sont obtenus sous forme de cristaux incolores, en faisant réagir la formaldéhyde sur les hydrosulfites alcalins. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils réduisent l'acide sulfoindigotique à une température de 40° C., mais non pas à la température ordinaire ou à une température supérieure à 40° C.

Procédé d'obtention d'acide hydroxystéarique. Standard Oil C°, à Chicago, Ill. — (Br. américain 772129. — 12 août. — 11 octobre 1904.)

L'acide oléique est dilué avec un hydrocarbure liquide de la série de la paraffine, puis, par addition d'acide sulfurique, transformé en acide sulfooléique que la vapeur transforme en acide hydroxystéarique ; on sépare alors l'acide sulfurique et dissout l'acide hydroxystéarique au moyen d'un solvant approprié tel que le naphte de pétrole d'où l'acide se dépose sous forme de cristaux que l'on essore et sèche.

Procédé de préparation d'une uréide dérivée d'un acide dialkylacétique. E. Fischer et J. von Mering, à Halle-s/-Saale. — (Br. américain 773251. — 9 mars 1903. — 25 octobre 1904.)

On fait réagir sur un mélange d'urée et d'un acide dialkylmalonique (dans lequel il y a au moins un des alkyls et plus d'un atome de carbone) un agent de condensation tel que l'acide sulfurique fumant susceptible de séparer de l'eau et si nécessaire on chauffe pour séparer de l'anhydride carbonique.

La diéthyl-acétylurée possédant la formule $C^7H^{14}Az^2O^2$ cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse en fines aiguilles fusibles vers 207° C. Elle se dissout dans 120 parties d'eau chaude, est plus soluble dans l'alcool chaud et est décomposée en urée et acide diéthylacétique par l'acide chlorhydrique à 100° C.

Antiseptiques. H. Endemann, New-York N. Y. — (Br. américain 770275. — 20 août 1903. — 20 septembre 1904.)

On traite la résine par un alcali puis on oxyde au moyen d'acide permanganique. Le produit d'oxydation est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, partiellement soluble dans le benzène et le chloroforme, il est amer, et fond entre 105 et 125° C.

Préservation des jus de fruits. D. Sandmann et G. Eichelbaum, à Charlottenburg. — (Br. américain 770658. — 28 octobre 1902. — 20 septembre 1904.)

Au jus on ajoute une solution d'acide fluorhydrique et on sépare le précipité formé, puis on sature au moyen d'une terre alcaline et sépare de nouveau le précipité.

Procédé de distillation des bois résineux. C. D. Bronghton, à Savannah Ge. — (Br. américain 771606. — 13 juin. — 4 octobre 1904.)

Dans une cornue à distiller on traite le bois résineux par de la vapeur à 300° Fah, de façon à chasser les huiles légères de térébenthine ; on chauffe ensuite à feu direct tout en maintenant la vapeur, de façon à avoir dans la cornue une température de 450 à 500° Fah., on supprime ensuite la vapeur et porte la température à 800° Fah., afin de chasser la totalité des produits volatils et d'obtenir dans la cornue des charbons de bois.

Peinture. W. A. Hall, Bellows Fall St — (Br. américain 771241. — 24 septembre 1903. — 4 octobre 1904.)

Cette peinture se compose d'une base minérale, d'une huile végétale, de caséine, d'acide borique, de formaldéhyde, de créosote, d'oxalate de potassium et d'eau.

Réceptacle pour le sodium et ses dérivés. W. E. Everette, à Tacoma Wash. — (Br. américain 773281. — 9 avril. — 25 octobre 1904.)

Formé par une enveloppe de gélatine insolubilisée au bichromate d'ammoniaque et renfermant du chlorure de sodium.

Amidon soluble. W. Browning et J. J. Barlow, à Accrington. — (Br. américain 773469. — 24 novembre 1903. — 27 octobre 1904.)

L'amidon pulvérisé est chauffé à 175° Fah., et soumis à cette température à l'action de vapeurs d'acide chlorhydrique.

ÉCLAIRAGE. — COMBUSTIBLES

Procédé pour la production de corps éclairants pour lumière à incandescence électrique. Eberhard Sander, à Berlin. — (Br. allemand 147233, du 16 mai 1901 ; addition au brevet 137569, du 2 février 1901.)

Les corps éclairants qui, d'après le brevet principal, s'obtiennent au moyen de composés azotés des métaux appartenant au groupe des terres rares, de métaux alcalino-terreux ou d'urane, dégagent de l'azote à une température suffisamment élevée, le fil formé devient friable ce qui a pour résultat d'augmenter le déchet et de renchérir la production. Pour éviter ces inconvénients, l'inventeur recommande de calciner les masses, avant de les mouler, dans le vide ou à l'abri de l'air à la température de 2 000°. Il faut éviter une température plus élevée pour ne pas chasser le dernier reste d'azote et ne pas détruire la structure amorphe de la masse.

Procédé pour la production de corps éclairants pour lumière à incandescence électrique. Eberhard Sander, à Berlin. — (Br. allemand 147316, du 16 mai 1901 ; addition au brevet allemand 133701, du 6 décembre 1901.)

Les composés hydrogénés de métaux de terres rares, etc , doivent être calcinés à 2 000° dans le vide ou à l'abri d'air avant d'être transformés en fils.

Procédé pour la production d'un gaz combustible au moyen de combustibles liquides et de gaz de combustion. Paul Winand, à Charkow, Russie. — (Br. allemand 148648, du 16 avril 1902.)

Les hydrocarbures liquides sont vaporisés dans un courant de gaz de combustion froid, pour éviter un surréchauffement pendant la vaporisation, et le tout est ensuite mélangé avec des gaz de combustion chaude.

Procédé pour la production de corps à incandescence au moyen d'amiante. Dr Siegmund Saubermann, à Berlin. — (Br. allemand 150065, du 26 juillet 1903.)

Des quantités déterminées d'amiante et de coton sont cardées séparément, et le tout est tissé de façon à obtenir un tissu composé de fibres parallèles d'amiante et de coton d'une grande finesse.

Procédé pour la production de mèches imbibées de corps gras et d'acide borique. A.-W. Civest, à Varsovie. — (Br. allemand 151170, du 14 septembre 1902.)

Autour d'un paquet de fibres imbibées de corps gras, on enroule en spirales un ou plusieurs fils de coton imbibés d'une solution d'acide borique.

Procédé pour la production de mèches peu combustibles et imbibées de verre liquide. Albert Esché, à Arlon, Belgique. — (Br. allemand 151293, du 18 juin 1903.)

Les mèches sont imbibées de corps qui rendent le coton peu combustible, et traitées par une solution de nitrate d'ammoniaque avant d'être séchées.

Procédé pour la production continue de gaz d'eau. Dr Emil-Felix-Hermann Clauss, à Meerane, en Silésie. — (Br. allemand 152232, du 7 décembre 1902 ; addition au brevet 103454, du 19 janvier 1898.)

Les poussières de charbon ou les hydrocarbures liquides entrent dans la chambre de décomposition par suite de leur propre pesanteur sans aspiration ni pression d'un jet de vapeur. Le combustible et la vapeur d'eau ne se mélangent intimement que dans l'appareil même.

Procédé pour la production continue de gaz d'eau. Dr Emil-Felix-Hermann Clauss, à Meerane, en Silésie. — (Br. allemand 152233, du 7 décembre 1902 ; addition au brevet 103454, du 19 janvier 1898.)

Au lieu d'être aspirées, les matières carbonées sont amenées dans l'appareil par la pression d'un jet de vapeur, d'eau ou d'air comprimé.

Procédé pour la production de gaz d'eau. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand 152840, du 11 juillet 1903.)

L'adduction et l'abduction de l'air ou de l'air et de la vapeur se fait par l'intermédiaire de poches aménagées dans les parois latérales du générateur. La couche de charbon que l'air a à traverser, reste toujours de même épaisseur, et la soufflerie peut travailler avec une tension qui reste uniforme.

Procédé pour la production de gaz d'eau. Maschinenbau-Anstalt Humboldt, à Kalk, près Cologne — (Br. allemand 153°40, du 11 juillet 1903.)

Ce procédé consiste à faire passer la vapeur d'eau et les gaz à travers des couches alternantes de charbon portées à très haute température et moins chaudes. Le but de cette alternance des températures est le suivant : Lorsque la vapeur d'eau et le gaz ne traversent qu'une seule couche de charbon portée à une température extrême pour arriver à une couche moins chaude, la vapeur d'eau en excès réagit avec le charbon de celle-ci d'après les équations suivantes :

$$2H^2O + C = CO^2 + 2H^2$$

Il y a, en outre, formation d'anhydride carbonique par l'action de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau.

Il en résulte que le gaz qui sort de la couche moins chaude est constituée par un mélange d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur, mélange dans lequel l'anhydride carbonique entre pour une proportion relativement forte. Si, maintenant, on fait, de nouveau, traverser à ce mélange une couche de charbon portée à très haute température, l'anhydride carbonique y est réduit en oxyde de carbone, et le restant de vapeur d'eau agit sur le charbon pour former de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. En répétant cette opération deux ou trois fois, on arrive à obtenir un gaz ne contenant que de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Liquide pour immerger les corps à incandescence. Maison R. EISENMANN et Dr Joseph BENDIX, à Berlin. — (Br. allemand 153346, du 12 novembre 1902.)

Au mélange connu de collodion et d'alcool, on ajoute de l'acide acétique glacial et de l'acétone.

Procédé pour rendre transportables les manchons à incandescence. Dr Alfred APPENHEIM, à Berlin, et Richard FEUER, à Schöneberg. — (Br. allemand 153758, du 14 décembre 1902.)

Les dissolvants inflammables employés pour préparer le collodion, sont remplacés par des acides organiques volatils, en particulier, par l'acide acétique concentré.

Corps à incandescence pour la lumière oxhydrique. BRANMÜLLER et STEINWEG, à Berlin. — (Br. allemand 154741, du 2 septembre 1903.)

Le corps à incandescence affecte la forme d'un prisme, dont les côtés sont munis de rainures longitudinales.

Procédé pour débarrasser le gaz du goudron. Dr Otto GEIDEL, à Düsseldorf. — (Br. allemand 152374, du 30 octobre 1903.)

Le gaz est mélangé avec des corps pulvérulents qui absorbent le goudron et ensuite est lavé à l'eau.

Procédé pour carburer l'air au moyen d'un hydrocarbure. Paul-R. VON DER MADE, à Breukelen, Hollande. — (Br. allemand 153263, du 25 mai 1901.)

L'hydrocarbure est introduit dans le carburateur par déplacement au moyen d'une quantité mesurée d'eau.

Procédé pour la production de corps à incandescence pour lampes électriques au moyen de tungstène ou de molybdène. Dr Alexander JUST et Franz HANAMAN, à Vienne. — (Br. allemand 159262, du 15 avril 1903.)

Au moyen d'un courant électrique, on porte à haute température un fil de charbon dans une atmosphère d'oxychlorure de tungstène ou de molybdène en présence d'hydrogène. Le charbon est complètement remplacé par du molybdène ou du tungstène.

Procédé pour la production de corps incandescents pour la lumière électrique. SIEMENS et HALSKE, à Berlin. — (Br. allemand 154299, du 20 mars 1901.)

Les composés de zirconium avec l'azote et les membres du cinquième groupe ont souvent été employés pour la production de corps à incandescence. La qualité de ces corps est très améliorée en chauffant les composés à une très haute température pour chasser complètement l'azote, l'arsenic et le phosphore.

Production d'alliages de métaux pour l'éclairage. Carl FREIHERR AUER VON WELSBACH, à Vienne. — (Br. anglais 16853, du 31 juillet 1903.)

Les alliages de métaux de terres rares avec le fer, le nickel, le cobalt ou le manganèse, surtout les alliages contenant 30 % de fer, donnant des étincelles très brillantes, lorsqu'ils sont martelés ou limés. Pour l'éclairage des phares ou pour faire des signaux, on peut employer un alliage ayant la composition suivante : lanthane, 50 %, néodyme, praséodyme, cérium, 30 %, fer, 20 %. Pour allumer le gaz, etc., on se sert d'un alliage de 60 % de cérium, de 10 % d'un autre métal de terre rare et de 30 % de fer. Pour préparer l'alliage, on incorpore du fer en poudre aux métaux fondus et on porte le mélange au rouge blanc avant de le couler.

Production d'allumettes inoffensives. J. HUCH, à Potschkar, Silésie. — (Br. anglais 4009, du 20 février 1903.)

Pour les allumettes qui s'allument par frottement, on emploie une masse composée de soufre et de phosphore et obtenue en traitant le phosphore rouge par le chlorure de soufre ou par une solution de soufre dans le chlorure de soufre. Le chlore qui se dégage est reçu dans du soufre fondu, et le chlorure de soufre formé est employé pour une nouvelle opération. Le composé de phosphore et de soufre est débarrassé des composés chlorés du phosphore par l'eau ou la vapeur.

Allumettes. A. MARK, à Prague. — (Br. anglais 22895, du 21 octobre 1902.)

Masse pour têtes d'allumettes formée par un mélange de soufre, de phosphore amorphe, de poudre de verre, d'oxyde de fer rouge, d'oxyde de plomb, de chlorate de potasse et de gélatine.

EXPLOSIFS

Explosifs. T.-R. CURTIS, A.-C. PEARCY, D.-J. METCALFE, C.-L.-W. SMITH, à Londres, et A.-F. HARGREAVES, ROSLIN, Midlothian. — (Br. anglais 24934, du 13 novembre 1902.)

Pour produire une grande quantité d'oxyde de carbone, l'explosif contient beaucoup de charbon. Il est additionné de sulfate de cuivre seul ou combiné au sulfate d'ammoniaque, ou de sulfate de fer, de sulfate de manganèse, etc., pour abaisser la température des produits d'explosion. La poudre explosive est constituée par un mélange de 75 parties de salpêtre, de 22,5 p. de charbon de bois, 2,5 p. de soufre, de 5,88 p. de sulfate d'ammoniaque et de 11,76 p. de sulfate de cuivre.

Amorces. WESTFÄLISCH-ANHALTISCHE SPRENGSTOFF-AKTIEN-GESELLSCHAFT, à Berlin. — (Br. anglais 24633, du 10 novembre 1902.)

Les amorces sont formées par un mélange de 25 parties de trinitronaphtaline, de 10 parties de dinitronaphtolsulfonate de diamidophénol, de 30 parties de sulfocyanure de mercure et de 35 parties de chlorate de potasse.

Production d'explosifs. C.-E. BICHEL, à Hambourg. — (Br. anglais 5791, du 12 mars 1903.)

Au lieu d'employer des quantités équivalentes de chlorure d'ammonium et de nitrates alcalins pour la production d'explosifs (br. anglais 28245 [1902], on peut employer des quantités équivalentes de ni-

trates et de chlorures de métaux alcalins ou alcalino-terreux. A la place des chlorures alcalins, on peut utiliser des composés carbonés chlorés, comme le trichloracétate de soude.

Production de cellulose nitrée. G.-J. Atkins, à Tottenham, Midlothian. — (Br. anglais 7058, du 27 mars 1903.)

La cellulose nitrée est préparée au moyen de déchets de graines de cotonnier ou autres matières organiques contenant de la cellulose. Les déchets sont bouillis comme à l'ordinaire avec un alcali, lavés et blanchis. Le blanchiment aurait aussi pour résultat d'éliminer la silice contenue dans les déchets. La masse blanche obtenue est lavée, séchée et nitrée par le procédé usuel.

Polissage de la poudre de mines, de la poudre à canon, etc. A.-J. Du Pont, Brandgwine Hundred, Del. — (Br. anglais 7712, du 2 avril 1903.)

La poudre granulée est séchée dans un tambour tournant muni d'un manchon à vapeur, la température voulue atteinte, on y ajoute du graphite pulvérisé pour donner aux grains du brillant.

Perfectionnement dans la fabrication des explosifs, du celluloïd, etc. F.-L. Nathan, Y.-M. Thomson et W.-T. Thomson, à Waltham Abbey, Essex. — (Br. anglais 7269, du 28 mars 1903.)

Objet du brevet. — Elimination de l'eau qui reste dans la nitrocellulose après le lavage par déplacement au moyen d'alcool.

La nitrocellulose purifiée est couverte d'une couche d'eau sur laquelle on fait arriver de l'alcool, de manière à ce que les deux liquides ne se mélangent pas. L'eau s'écoule lentement par le bas du vase en même temps que l'alcool frais est amené par le haut. L'opération est poursuivie jusqu'à ce que l'alcool présente la même densité à la sortie du vase qu'à l'entrée.

Explosif. A. Fischer, à Londres. — (Br. anglais 10789, du 12 mai 1903.)

L'amorce qui constitue l'objet de ce brevet, est formée par un mélange de deux composés. Le premier renferme parties égales de dinitrotoluène ou de trinitrotoluène (ou de di et trinitrobenzène) et de picrate d'ammonium, de potassium et de sodium, à côté de 2 % de cire de paraffine, le tout additionné de benzène, de façon à former une pâte. Le second composé renferme 80 parties de soufre et 16 parties de charbon. Le mélange explosif est formé par 5 à 20 parties de premier composé et de 95 à 80 parties de second.

Explosifs. Dynamit-Aktien-Gesellschaft vorm. A. Nobel et Cie, à Hambourg. —(Br. anglais 14825, du 3 juillet 1903.)

On peut donner à la gélatine explosive contenant 30 à 40 % de nitroglycérine une consistance plus uniforme en employant pour la gélatinisation des hydrates de carbone entièrement ou partiellement solubles dans l'eau (sucre, amidon, dextrine, gommes). Exemple : nitroglycérine, 32 % ; coton à collodion, 0,7 % ; dextrine, 15,5 % ; huile végétale, 1,0 % ; nitrate d'ammoniaque, 35,8 % ; oxalate d'ammoniaque, 3 % ; sciure de bois, 2 %; chlorure de sodium, 2 % ; alun, 8 %.

Production d'explosifs. Société anonyme des poudres et dynamites, à Paris. —(Br. anglais 14827, du 3 juillet 1903.)

On ajoute à la nitroglycérine des corps nitrés dont le point de fusion est situé au-dessous de 100° (benzène ou toluène di et trinitrés).

VERRERIE. — CÉRAMIQUE. — COULEURS MINÉRALES

Procédé pour colorer le verre en rouge au moyen de carbone. Nicolas Meurer, à Cologne. — (Br. allemand 133502, du 16 mars 1901.)

A la masse de verre, on ajoute du carbone sous forme de suie. La suie est délayée dans une solution de sucre ou d'un sel alcalin, le mélange est séché et pulvérisé.

Procédé pour éviter la formation de taches lors de la fusion du verre sulfaté en présence de carbone. Franz-Heinrich Beeker, à Cologne, Nippes. — (Br. allemand 138630, du 17 juillet 1901.)

La masse de verre est additionnée de graphite pulvérisé en quantité suffisante pour décomposer les sulfates sans colorer le verre.

Procédé pour la production de pièces au moyen de minéraux fondus, etc. Paul Timoféieff, à Saint-Pétersbourg. — (Br. allemand 138837, du 16 juillet 1901.)

Au lieu de laisser refroidir les pièces fondues dans un bain de sable, on les plonge dans un bain de plomb ou de zinc fondu.

Procédé pour la production d'un lubrifiant pour masses céramiques. Julius Dittel, à Sondershaufen, en Thuringe. — (Br. allemand 139269, du 5 août 1902.)

Ce lubréfiant qui est employé pour enduire les moules et les presses est formé par un mélange de 5 parties en poids de stéarine, de 20 parties d'huile de stéarine (oléine) dissous à chaud dans un mélange de 3 parties d'éther et de 46 parties et demie de pétrole.

Procédé pour la coloration des pierres artificielles, etc. dans la chaudière. Hugo Schön, à Berlin. — (Br. allemand 139500, du 30 juillet 1901.)

La coloration des pierres durcies à la vapeur est effectuée dans la chaudière même que l'on remplit de liquide colorant.

Procédé pour argenter le verre. Ignace Spitz, Jeno Schütz et Patente-Verwerthungs-Unternehmung, à Buda-Pest. — (Br. allemand 149510, du 19 février 1903.)

Les plaques de verre à recouvrir d'un miroir d'argent sont plongées dans le liquide contenant l'argent pour en être aussitôt retirées. L'opération est répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir un bon miroir.

Procédé pour colorer en rouge la surface des objets recouverts de cendre par calcination en présence de corps dégageant de l'oxygène. C.-A.-F. Kahlbaum, à Berlin. — (Br. allemand 149566, du 3 avril 1903.)
On plonge les objets dans un bain de nitrates fondus ou bien on saupoudre de nitrates les objets portés à la température voulue.

Procédé pour la production d'objets en grès émaillés. Alexandre Bigot, à Paris. — (Br. allemand 149850, du 29 novembre 1902.)
Une couche de masse céramique est recouverte d'émail en poudre, le tout est pressé dans des moules et cuit au four.

Production de porcelaine. Dr Car-J. Franzek et Fr.-Xavier Weigel, à Charlottenbrunn. — (Br. allemand 150160, du 5 avril 1902.)
Cette porcelaine est préparée au moyen de kaolin et de schiste siliceux.

Procédé pour la production d'objets en grès ne se déformant pas au four. Acheson et Cie, à Niagara Falls, Etats-Unis. — (Br. allemand 155513, du 20 février 1903.)
La matière première est traitée par du tanin ou des matériaux tanifères.

Procédé pour la production de bleu d'outre-mer. Charles-Frédéric Cross, à Londres. — (Br. allemand 156335, du 10 novembre 1903.)
Le mélange de charbon et de silice employé dans le procédé usuel est remplacé en partie ou entièrement par un charbon végétal riche en silice.

Production de matériaux réfractaires. T.-H. Ibotson, East Greenwich, Kent, et R. Meldrum, Blackheath, Kent. — (Br. anglais 20841, du 24 septembre 1902.)
Objet du brevet. — Production de carton, de plaques ou de briques à base d'amiante. Les fibres d'amiante sont délayées dans une solution de chlorure de magnésium de 1,15 à 1,25 de densité, de façon à former une bouillie. Celle-ci est aussitôt additionnée de magnésie amorphe dans la proportion de 50 à 150 parties de magnésie pour 100 parties d'amiante. Après avoir été exprimée, la masse est séchée, lavée et plongée dans une solution de silicate de soude ou de potasse. Les objets sont ensuite lavés pour éliminer les sels de sodium et de potassium et séchés.

Masse réfractaire. W.-W. Hollings, Bierley Hill, Staffordshire, et J.-S. Hollings, Wrexham, Derbigshire. — (Br. anglais 22898, du 21 octobre 1902.)
Cette masse est formée par un « oxysiliciumcarbide » seul ou mélangé de terre réfractaire, de magnésite, de dolomie, de goudron, de matière siliceuse, etc. L'emploi de carbure de silicium ou autres carbures simples est rejeté.

Production de couleurs. W.-J. Armbruster et J. Morton, à Saint-Louis. — (Br. anglais 3768, du 17 février 1903.)
Une couleur constituée par un mélange intime d'hydrate de zinc et de sulfate de baryte s'obtient en précipitant une solution de sulfate de zinc successivement par un alcali, et par un sel de baryum soluble. Le mélange peut être calciné pour transformer l'hydrate de zinc en oxyde.

Production de couleurs. W.-J. Armbruster et J. Morton, à Saint-Louis. — (Br. anglais 3768, du 18 février 1903.)
On obtient une couleur formée par un mélange intime de carbonate de baryte et d'hydrate de zinc en mélangeant des solutions de baryte caustique, de carbonate alcalin et de sel de zinc. Naturellement, si on emploie une solution de sulfate de zinc, il faut d'abord précipiter la baryte par le carbonate alcalin et ajouter ensuite la formation de sulfate de zinc, pour éviter la formation de sulfate de baryte.

Production de couleurs. W.-J. Armbruster et J. Marton, à Saint-Louis. — (Br. anglais 1836, du 26 janvier 1963.)
Mélange de sulfate de baryte, de carbonate de baryte et de sulfure de zinc qui s'obtient au moyen de sulfate de zinc, de carbonate de soude et de sulfure de baryum.

Production de couleurs. W.-J. Armbruster et J. Morton. — (Br. anglais 1837, du 26 janvier 1903.)
Mélange de carbonate de baryte, de sulfate de baryte et d'hydrate de zinc ; point de départ : sulfate de zinc, carbonate de soude, baryte caustique.

Production de bleu d'outre-mer. C.-J. Cross, à Londres. — (Br. anglais 3174, du 10 février 1903.)
Voir plus haut le brevet allemand 156335, du 10 novembre 1903.)

Production de couleurs. W.-J. Armbruster et J. Morton, à Saint-Louis. — (Cinq nouveaux brevets anglais : 6521, du 20 mars 1903 ; 11112, du 15 mai 1903 ; 13812, du 20 juin 1903 ; 13813, du 20 juin 1903 ; 17784 et 17785, du 17 août 1903.)
Il s'agit toujours de mélanges de sulfate de baryte, d'oxyde de zinc ou de carbonate de zinc, etc.

CHAUX. — CIMENTS. — MORTIERS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé pour la production de pierres artificielles au moyen du carbonate de chaux et de chaux éteinte. Friederich Heuber, à Charlottenburg. — (Br. allemand 151950, du 14 mai 1903.)
On calcine du carbonate de chaux, de manière à en transformer une partie en chaux vive, on délaye le tout dans l'eau et on en remplit des moules.

Procédé pour la production de ciment de Portland par fusion des matières premières dans une atmosphère réductrice. Edward Henry Hurry, à Bethléhem, Pennsylvanie, et Harry-John Seaman, à Catasauqua, Pennsylvanie. — (Br. allemand 151809, du 20 juin 1902.)

On fait fondre les matières premières sous pression, de façon à empêcher l'acide carbonique du carbonate de chaux de se dégager avant la fusion de celui-ci.

Procédé pour la production de ciment. Eduard Gogler, à Podgorre, près Cracovie, et Dr Heckmann Stemfeld, à Cracovie. — (Br. allemand 151810, du 14 décembre 1902 ; addition au brevet 140989, du 18 octobre 1901.)

A la place des matières premières argileuses, on peut employer du sable ou de la silice à l'état brut ou préalablement calciné.

Procédé pour la production de pierres artificielles au moyen d'un mélange de chaux, de sable et de terre d'infusoire. Hans-Christian Meurer, à Charlottenburg. — (Br. allemand 151945, du 5 juin 1902 ; addition au brevet 138935, du 6 mars 1901.)

Après le traitement par la vapeur, les pierres sont calcinées en vue de modifier l'état physique de la terre d'infusoire. Avant d'être calcinées, les pierres peuvent être imprégnées de verre liquide.

Procédé pour la production de ciment de Sorel. Dr Jacob Abel, Friedrich Janson et Emil Rocke, à Mannheim. — (Br. allemand 151947, du 9 octobre 1902.)

On obtient ce ciment en faisant agir du gaz chlorhydrique sur la magnésite calcinée.

Procédé pour la production de chaux éteinte sèche. Byron Eldred, à Boston. — (Br. allemand 151949, du 3 mars 1903.)

La chaux éteinte et contenant de l'eau en excès est traitée par de la chaux vive en quantité suffisante pour combiner chimiquement l'eau en excès.

Procédé pour la production d'un mortier ou d'une pierre artificielle n'absorbant pas l'eau et résistant à la chaleur et à la gelée. Jean Löwenthal, à Herothsberge, près Magdebourg. — (Br. allemand 152835, du 2 mai 1902.)

On fait moudre 85 parties de sable quartzeux fin, 4 parties de quartz pulvérisé, 0,5 p. d'alunite, 1 partie de magnésie, 2 parties de borax et 0,5 p. de graphite. Peu de temps avant l'emploi, on ajoute au mélange 3 parties d'un hydrocarbure lourd et 5 parties d'eau.

Procédé pour le polissage de pierres naturelles et de pierres artificielles. Richard Tromä et Th. Tertschka. sen, à Hohenstein-Ernstthal. — (Br. allemand 152990, du 16 janvier 1903.)

Il s'agit de la production de pierres à polir, dont la composition varie suivant l'usage auquel elles sont destinées.

Pierre à polir n° 1 : résine, poix, émeri.
Pierre à polir n° 2 : résine, calcine, fleur de soufre, alun.
Pierre à polir n° 3 : sel d'oseille, calcine, fleur de soufre.
Pierre à polir n° 4 : sel d'oseille, calcine, fleur de soufre, alun, émeri.
Pierre à polir n° 5 : eau de ciment, ciment effrité, plomb broyé, cendres d'étain, fleur de soufre, alun.

Procédé pour le polissage du marbre, des pierres artificielles, etc. Dr Carl Weigelt, à Berlin. — (Br. allemand 153813, du 27 janvier 1902.)

On polit le marbre et les autres pierres carbonatées au moyen d'un acide étendu que l'on agite constamment de façon à éliminer les bulles de gaz immédiatement après leur formation.

Production d'un ciment de scorie. Carl von Forell, à Hambourg. — (Br. allemand 153056, du 5 mai 1901.)

La scorie granulée dans l'eau et contenant 50 % environ de chaux est calcinée au four et moulue après refroidissement.

Production de ciment. H. Passow, à Hambourg. — (Br. anglais 26683, du 3 décembre 1902.)

La scorie du haut fourneau ou autre contenant 38 % au moins de chaux, est rapidement refroidie et granulée soit mécaniquemqnt, soit par l'action de l'eau froide. Dans ce dernier cas, la scorie doit être séchée à une température qui ne dépasse pas 200°. Aussitôt après la dessiccation, la scorie est moulue avec 5 à 10 % de ciment de Portland contenant 60 à 70 % de chaux.

ALCOOL. — BIÈRE. — FERMENTS

Procédé pour clarifier le vin et les spiriteux au moyen de sulfate de zinc et de ferrocyanure de potassium. Fabrique C. A. Heinz, à Copenhague. — (Br. allemand 138062, du 1er mars 1901.)

Les liquides à clarifier sont traités par une solution aqueuse de sulfate de zinc et une solution de ferrocyanure de potassium ajoutées l'une après l'autre en proportions équivalentes de manière à précipiter la totalité de zinc sous forme de ferrocyanure de zinc.

Procédé pour le traitement de la bière ou de tout autre liquide obtenu par fermentation d'un moût de malt après l'accomplissement de la première fermentation. Joseph Schneible, à Barough of Manhattan, New-York. — (Br. allemand 147546, du 27 février 1902.)

La bière est refroidie immédiatement après l'achèvement de la première fermentation, saturée de gaz de fermentation frais et abandonnée à elle-même. Ce traitement a pour but de vieillir rapidement la bière, de faciliter la coagulation des matières albuminoïdes et d'arriver ainsi rapidement à un bon produit pouvant se conserver.

Procédé pour l'obtention de moûts utilisables en distillerie au moyen de plantes et de déchets végétaux. Wilhelm Robert Gentren, à Dom. Güblichen, district de Lüben, et Dr Lombard Roth, à Cauth. — (Br. allemand 147844, du 26 mai 1901.)

Les plantes et les déchets végétaux (bois et paille) sont traitées sous pression par un acide minéral et l'ozone, en vue d'amener la saccharification de la cellulose qu'ils renferment.

Procédé pour la fermentation des moûts préparés au moyen de mélasses ou de matières amylacées, ainsi que pour la production de levure. Dr Jean Effront, à Bruxelles. — (Br. allemand 146499, du 2 septembre 1902.)

Les moûts sont additionnés de résines du commerce, soit de colophane, ou d'acides résineux ou de solutions de ces matières. Celles-ci peuvent être ajoutées aux moûts, soit avant, soit durant la fermentation.

Procédé pour la production de vins mousseux clairs au moyen d'acide carbonique sous-pression. Georges Driancourt, à Saint-Quentin, Aisne. — (Br. allemand 144300, du 15 février 1902.)

On traite le vin par l'acide carbonique sous-pression et on laisse échapper le gaz non dissous en supprimant la pression. On répète l'opération à une pression deux fois aussi grande que la pression sous laquelle le vin se trouvera finalement, on filtre sous pression et on met en bouteilles.

Purification de l'alcool R. C. Scott, à Liverpool. — (Br. anglais 25438, du 19 novembre 1902.)

Les liquides alcooliques sont refroidis à 0° ou au-dessous et filtrés à cette température. Le filtre peut être fait avec une pièce de flanelle recouverte de soie.

Fermentation des liquides. G. Johnson et P. R. Hare, à Bromley, Kent. — (Br. anglais 10093, du 4 mai 1903.)

Les moûts sont mis en fermentation au moyen d'un ferment obtenu en plongeant des feuilles d'eucalyptus dans une solution et dénommé « saccharomyces Termantitanum » en raison de la faculté qu'il a de résister à des températures élevées (76 %). L'opération est conduite comme il suit : le moût chaud (82°) est introduit dans des cuves couvertes où on laisse la température descendre à 49° avant d'ajouter le ferment. Si la température tombe à 35° avant que la fermentation soit complète, on chauffe convenablement la cuve.

Pour obtenir une bière exempte d'alcool, il faut employer des moûts riches en hydrates de carbone non-réducteurs, faire bouillir après fermentation, refroidir et filtrer. Si l'on veut employer le ferment pour la production d'alcool, il faut mettre les moûts à fermenter aussitôt que possible après la cuisson.

Le même ferment peut aussi être employé pour la fermentation des jus de fruits.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS NON ALCOOLIQUES

Procédé pour la production de poudre de boulangerie ou de farine prête pour la purification. Dr Auguste Oetver, à Bielefeld. — (Br. allemand 144289, du 21 décembre 1901.)

On mélange d'abord la farine avec une solution aqueuse de l'un des constituants de la poudre de boulangerie, on fait sécher le mélange et on y ajoute l'autre constituant sous forme de poudre. Par ce tour de main, on évite la décomposition de la poudre sous l'influence de l'humidité de la farine (La farine contient en moyenne 10 % d'eau).

Pour préparer la poudre stable, on traite 100 kilogrammes de farine par 77 kilogrammes d'acide tartrique dissous dans l'eau, on fait sécher le mélange et on y incorpore 84 kilogrammes de bicarbonate de soude en poudre.

Procédé pour la production de poudre de cacao contenant du malt. Julius Meinl, à Vienne. — (Br. allemand 144783, du 12 décembre 1901.)

Les fèves de cacao traitées comme à l'ordinaire sont additionnées de 20 % de malt dextriné et torréfié à une température au-dessous de 75°, et le tout est moulu et comprimé en tablettes.

Procédé pour la production d'extraits d'huitres. Anton Johannes Neffe et Heinrich Lammert, à Norden, Ostfriedland. — (Br. allemand 145024, du 3 juin 1902.)

Les mollusques vivants sont soumis à un traitement réitéré par l'eau douce additionnée de quantités de plus en plus petites de sel marin et de quantités croissantes de lait à l'effet d'éliminer les huiles et les sels amers. La substance des huitres est ensuite transformée en extrait par l'un des procédés usuels

Procédé pour rendre stable la viande fraîche. Dr Rudolf Emmerich, à Munich. — (Br. allemand 146968, du 1er août 1902.)

Avant d'être coupés, les gros vaisseaux des animaux de boucherie sont lavés avec un liquide antiseptique (acide acétique).

Procédé pour l'extraction du gluten inaltéré. Jacob Willms, à Halbstadt, Russie méridionale. — (Br. allemand 147050, du 6 septembre 1902.)

La farine est délayée dans l'eau de façon à former une bouillie claire, et celle-ci est agitée avec une vitesse de plus en plus grande.

Le gluten se sépare sous forme de grumeaux, tandis que l'amidon reste sous forme de bouillie.

Procédé pour la production d'un lait pouvant être bouilli, au moyen de petit lait et de jaunes d'œufs. Ludwig Bernegan, à Hanovre. — (Br. allemand 148096, du 22 novembre 1901.)

A 1 litre de lait, on ajoute jusqu'à 30 grammes de jaune d'œufs, et on pasteurise ou stérilise le mélange.

Procédé pour la production de boissons fermentées non alcooliques avec emploi de champignons de l'espèce Sachsia. Otto Mierisch, à Dresde et Dr Otto Eberhard, à Ludwigslast s/M. — (Br. allemand 149342, du 8 juin 1902.)

Les moûts acidulés sont mis en fermentation au moyen de champignons de l'espèce Sachsia, en particulier au moyen de Sachsia flaveoleus. En même temps que ces champignons, on peut utiliser les bactéries lactiques.

Procédé pour la production de boissons non alcooliques au moyen de moûts de malt ou de jus de fruits. Dr Otto Eberhard, à Ludwigslust et Otto Mierisch, à Dresde. — (Br. allemand 151123, du 3 juillet 1902.)

Le moût de malt stérilisé ou le jus de fruit stérilisé est acidifié par une culture pure de bactéries lactiques à la température de 45 à 50° jusqu'à ce que l'acidité du liquide s'élève à 1 %. Le liquide est alors stérilisé et neutralisé par le carbonate de soude de manière à laisser une acidité de 0,2 %. On peut encore saturer le liquide d'acide carbonique sous pression.

Procédé pour séparer l'albumine de l'extrait de levure. Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, à Francfort. — (Br. allemand 151561, du 15 octobre 1902.)

L'extrait aqueux de la levure est évaporé jusqu'à teneur de 70 à 80° en matière sèche, étendu de nouveau d'eau jusqu'à teneur de 15 à 21 %. On ajoute alors 7 à 12 % de sel marin, on fait bouillir et on filtre pour séparer l'albumine.

Procédé pour la stérilisation du beurre naturel ou artificiel du lait, ainsi que pour la pasteurisation ou la stérilisation des matières grasses et liquides. Charles de Bock, à Saint-Josse ten Roode, près Bruxelles. — (Br. allemand 153720, du 1er juin 1901.)

Pendant le traitement, la masse s'écoule en colonnes minces et verticales chauffées ou refroidies.

Procédé pour la production d'extraits secs d'origine animale et végétale servant d'aliments, de médicaments, etc. Dr Georg.

Des sels cristallisant avec plusieurs molécules d'eau sont déshydratés par la chaleur et ajoutés aux jus d'origine animale ou végétale. La quantité de sels doit être telle que la totalité de l'eau des jus soit fixée comme eau de cristallisation et que le mélange forme une masse sèche que l'on abandonne dans le vide en présence de substances déshydratantes. La masse desséchée est traitée par une nouvelle quantité de jus.

Procédé pour enlever leur saveur amère aux amandes et aux fruits analogues. Dr L. C. Oetner, à Altona-Bahrenfeld. — (Br. allemand 154733, du 1er mars 1903.)

Le procédé consiste à décomposer les substances amères (amygdaline) par des ferments (émulsine) en présence d'eau et à éliminer les produits de décomposition dans le vide.

Production d'un extrait de viande peu coloré. W. Liddle, à Berlin. — (Br. anglais 24619, du 10 novembre 1902.)

La bouillie de viande débarrassée de l'albumine coagulable par cuisson, est de nouveau cuite avec l'acide chlorhydrique pour décomposer l'hémoglobine. Le fer est précipité par un alcali, la solution filtrée est acidulée et évaporée.

Production d'un aliment à base d'albumine de lait. H. Lassig, à Berlin. — (Br. anglais 17584, du 11 août 1902.)

L'albumine ou la caséine qui résulte de la fabrication de l'acide lactique, est mélangée avec du lait coupé ou du petit lait, et le mélange est séché à basse température. On peut y ajouter du carbonate de soude.

Production de poudre de lait. M. Eckenberg, Göteborg, Suède. — (Br. anglais 17486, du 8 août 1902.)

On obtient une poudre de lait entièrement soluble dans l'eau en faisant sécher du lait à une température ne dépassant pas 75°. Le lait doit contenir autant de sels qu'il en faut pour rendre la caséine entièrement soluble. Le lait est additionné, avant ou après la dessiccation d'un sucre incristallisable. Le lait doit présenter une réaction faiblement alcaline et contenir une proportion de citrates suffisante pour dissoudre 40 à 70 % de phosphates.

Extraction des composés phosphorés assimilables des aliments végétaux. S. Posternak, à Meudon, France. — (Br. anglais 18910, du 28 août 1902.)

Ce composé qui est l'acide anhydroxyméthylènediphosphorique est extrait des tourteaux. Les tourteaux pulvérisés sont délayés dans une solution alcaline étendue, le mélange est abandonné pendant un certain temps à lui-même et traité ensuite par l'acide chlorhydrique pour détruire l'aleurone.

Après repos, le mélange est filtré, le résidu est exprimé et lavé par un acide étendu. Les liquides réunis sont traités par le sulfate de cuivre, le chlorure de calcium, l'acétate de soude et la soude caustique. Le précipité formé est séparé par le filtre, délayé dans l'eau et saturé d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre est séparé par le filtre, et la solution filtrée est évaporée. Par l'addition d'alcool, il se forme une poudre blanche constituée par l'acide anhydroxyméthylène di-phosphorique.

Production d'une conserve de lait sec. J. A. Just, Syracuse, New-York. — (Br. anglais 21617, du 4 octobre 1902.)

Pour sécher et stériliser le lait, on l'expose en pluie fine à une température de 100°. Le résidu humide sèche de lui-même par le refroidissement. Le lait est additionné de phosphate de soude ou d'un autre sel pour maintenir la solubilité de la caséine, et de soude caustique ou d'un autre alcali pour rendre stable la graisse. Si le lait est trop acide, il peut être additionné d'une petite quantité de chaux.

Solution de caséine. W. A. Hall, à New-York. — (Br. anglais 2949, du 7 février 1903.)

La caséine précipitée par l'acide chlorhydrique est traité par 10 % de phosphate trisodique et de 1 à 3 fois son poids d'eau.

Produit alimentaire. Aktien-Gesellschaft für chemische Industrie, à Vienne. — (Br. anglais 15606, du 14 juillet 1903.)

Un produit qui fournit de l'hématine soluble par la digestion stomacale, s'obtient en chauffant du sang avec un alcali caustique, acidulant la solution par l'acide chlorhydrique et faisant sécher les albuminates précipités qui contiennent du fer et du phosphore.

Conservation des œufs. P. M. Siem-Jensen, à Copenhague. — (Br. danois 6359, du 17 avril 1903.)

Les œufs sont exposés dans une atmosphère humide aux rayons rouges, qui détruisent les microorganismes aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des œufs. Les œufs ainsi traités se conservent pendant 9 mois au moins à l'état frais.

Stérilisation des produits altérables. C. L. G. Budde, à Copenhague. — (Br. danois 6844, du 23 septembre 1903.)

Les produits à conserver — lait, viande, légumes, etc. — sont traités par des agents réducteurs bactéricides qui se transforment en eau et acide carbonique par oxydation. [C'est de l'aldéhyde formique qu'il s'agit].

Ils sont ensuite traités par des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de sodium, les persulfates, etc. Les légumes sont cuits, par exemple, avec 0,005 % d'aldéhyde formique et 0,025 % de peroxyes, tandis que le lait et la viande doivent être stérilisés à la température ordinaire.

ESSENCES. — PARFUMS

Procédé pour l'extraction d'un alcool terpénique en $C^{10}H^{18}O$ de l'essence de petit grain. Heine et Cie, à Leizig. — (Br. allemand 150495, du 6 novembre 1902.)

L'essence de néroli renferme un alcool terpénique en $C^{10}H^{18}O$ en partie à l'état libre, en partie à l'état éthérifié. Cet alcool, qui possède une odeur rappelant celle des roses, a reçu le nom de « nérol ».

Il s'est trouvé que l'essence de petit grain présente une matière première peu coûteuse pour l'extraction du nérol. Le procédé d'extraction est analogue à celui que l'on emploie pour isoler les alcools terpéniques primaires et consiste à transformer le nérol en éther phtalique acide, à dissoudre celui-ci dans une solution étendue de soude et à le purifier par extraction à l'éther.

Le nérol ainsi obtenu renferme toujours des proportions notables de géraniol dont on peut le débarrasser au moyen de chlorure de calcium, la nérol ne formant pas de composé stable avec ce sel. Le nérol pur ou contenant du géraniol est employé pour préparer des parfums à la rose.

Procédé pour la production de géraniols α-substitués. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 155120, du 16 octobre 1902.)

Les inventeurs ont trouvés que les carbinols répondent à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C : CH.\,CH^2.\,CH^2.\,\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.\,\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}.\,OH$$

et (non encore décrits) possèdent un parfum agréable et rappelant celui des roses. L'acétylgéraniol

$$(CH^3)^2C : CH.\,CH^2.\,CH^2.\,C(CH^3) : CH.\,CH(C^2H^5)\,OH$$

huile incolore bouillant à 120° à la pression de 14 millimètres possède un arome de rose très pur et de beaucoup supérieur à celui du géraniol. Les nouveaux carbinols s'obtiennent en faisant agir les composés organohalogénés de magnésium sur le citral et décomposant le produit formé par l'eau ou un acide étendu. Si l'on emploie des acides forts, il se forme un hydrocarbure.

Procédé pour la production de géraniols α-substitués. Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 154656, du 20 mars 1903 ; addition au brevet 153120, du 16 octobre 1902.)

Les géraniols α-substitués peuvent aussi être obtenus en décomposant par les acides faibles en solution concentrée, acides acétique, tartrique, citrique, etc., le produit résultant de l'action des composés organohalogénés du magnésium sur le citral.

Procédé pour la production d'éthers alcoylés d'un alcool aromatique. Farbenfabriken vorm. Fried Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 156653, du 2 août 1903.)

Des parfums de grande valeur peuvent être obtenus en faisant agir sur le composé organo-métallique

$$Mg\!\!<\!\begin{matrix} \text{halogène} \\ CH^2.\,C^6H^5 \end{matrix} .\,(C^2H^5)^2O$$

un éther halogéné du type CH^2O. R. C'est ainsi que le chlorure de magnésium benzyléther et l'éther méthylique monochloré donnent naissance à une huile incolore bouillant entre 187 et 188° et possédant une odeur extrêmement intense et agréable.

Cette huile représente l'éther méthylique de l'alcool orthotolylique

$$C^6H^4 \Big\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2.\ O.\ CH^3 \end{matrix}$$

Procédé pour la production de parfums de fleurs artificiels. Heine et Cie, à Leipzig. — (Br. allemand 155287, du 24 octobre 1902.)

Pour préparer ce parfum artificiel, on se sert d'un alcool terpénique $C^{10}H^{18}O$ bouillant entre 225 et 226° et ayant une densité de 0,880. Cet alcool est dissous dans un dissolvant approprié avec ou sans addition d'autres parfums.

RÉSINE. — VERNIS. — CAOUTCHOUC

Procédé pour rendre les objets imperméables à l'eau et à l'air. Eduard Mertens, à Charlottenburg, et Fritz Dannert, à Berlin. — (Br. allemand 147029, du 16 avril 1902.)

Les objets sont traités par l'extrait de racines des amorphophalées et par un vernis à base de caoutchouc.

Procédé pour la production d'une masse pour enlever les couleurs et les vernis. Carleton Ellis, à Boston. — (Br. allemand 150881, du 2 septembre 1902.)

On fait dissoudre de la cire, de la cérésine ou de la paraffine, etc., dans un hydrocarbure volatil et on précipite le corps solide sous une forme gélatineuse par l'addition d'un alcool nuisible au dissolvant.

Procédé pour décolorer la résine. Fritz Aledter, à Hambourg. — (Br. allemand 151019, du 4 janvier 1901 ; addition au brevet 142459, du 20 décembre 1900.)

Les savons de résines formés en traitant les résines fondues par une lessive alcaline, sont décomposés par un courant d'acide carbonique.

Production d'une masse ressemblant à de la corne. Dr L. Lederer, à Sulzbach. — (Br. allemand 152111, du 28 février 1902.)

Un mélange intime de cellulose acétylée et de chloral hydraté est soumis à une forte pression à une température modérée.

Procédé pour la production d'une masse ressemblant à de la corne. Paul Horn, à Hanebourg. — (Br. allemand 153228, du 16 mars 1902.)

On fait dissoudre de la caséine dans un alcali caustique en présence de soufre, on évapore la solution et on fait sécher le résidu. La quantité de soufre doit être au moins égale à celle de l'alcali employé.

Procédé pour la production d'un vernis au moyen d'huile de résine. Richard Blume, à Magdebourg. — (Br. allemand 154219, du 10 mai 1902.)

L'huile de résine est additionnée d'huile de ricin ou d'huile d'amandes et de poix. Le produit sèche rapidement et n'est pas poisseux étant faiblement chauffé.

Procédé pour la production de mastic de vitriers. Franz Horn, à Magdebourg. — (Br. allemand 154220, du 9 juillet 1902.)

En mélangeant de la poudre d'asphalte avec des huiles végétales brutes ou oxydées, on obtient un mastic qui résiste aux intempéries et reste pendant longtemps élastique.

Procédé pour la production d'une masse isolante et protectrice contre l'eau. Dr Carl Roth, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 152758, du 14 janvier 1903.)

On fait dissoudre du savon d'alumine, du soufre et de l'asphalte dans l'éther de pétrole ou dans toute autre fraction du goudron de houille. On peut aussi faire fondre le savon d'alumine avec les substances solides ci-dessus.

Procédé pour la production d'objets imperméables à l'eau. Melvice Gordon Peters et James Altken Shepherd, à Glasgow. — (Br. allemand 153060, du 4 octobre 1902.)

La masse qui sert à rendre imperméables les étoffes, etc., est préparée en mélangeant 15 parties d'huile de lin cuite, 5 parties d'huile d'adragante et 1/2 partie de siccatif. L'huile d'adragante est extraite des caroubes d'après le procédé décrit dans le brevet allemand 89435.

Procédé pour la production d'un vernis au moyen d'huile de résine. Richard Blume, à Magdebourg. — (Br. allemand 154524, du 4 juin 1902 ; addition au brevet 154219, du 10 mai 1902.)

A la place de l'huile d'amandes dont l'emploi a été indiqué dans le brevet principal, on peut utiliser une huile minérale pour préparer le vernis, sans que ses propriétés en soient modifiées.

Cuisson des huiles siccatives en vue de la fabrication de laques et de vernis. W. Leppert, à Varsovie et M. Rogowin, à Vienne. — (Br. anglais 17035, du 5 août 1903.)

Les huiles siccatives, additionnées ou non de résine, caoutchouc, etc., sont chauffées à l'abri de l'air. Les vapeurs qui se forment sont éliminées par aspiration ou entraînées par un courant de vapeur ou de gaz surchauffé.

Production de siccatifs. W. Traine, à Wiesbade. — (Br. anglais 5261, du 6 mars 1903.)

Le procédé consiste à ajouter de la naphtaline aux oléates ou aux résinates qui constituent la base des siccatifs. Exemples : 1° Un siccatif foncé est obtenu en chauffant un mélange d'huile de lin, d'oxyde de plomb et de naphtaline et délayant le produit dans l'essence de térébenthine. 2° On obtient un siccatif clair en chauffant de l'huile de lin avec du borate de manganèse, de la litharge et de la naphta-

line et étendant le produit d'essence de térébenthine. 3° Siccatif à base de résinate : mélange de résinate de plomb, de résinate de manganèse et de naphtaline, le tout dissous dans l'essence de térébenthine.

Production de cire artificielle. L. A. G. Delahaye, à Paris. — (Br. anglais 10324, du 6 mai 1903.)
On fait fondre lentement un mélange de paraffine et de résine, et ajoute au mélange du pétrole décoloré et une matière colorante appropriée dissoute ou mise en suspension dans l'alcool, l'essence de térébenthine, l'acétone, etc.

Production d'un succédané du caoutchouc. Velvrillo, à Londres, et J. S. Howkins, Thorton Heath, Surrey. — (Br. anglais 13306, du 13 juin 1903.)
L'huile de ricin ou une autre huile nitrée par le procédé décrit dans le brevet anglais 21995 [1895] est chauffée au contact de l'air à la température de 130°. Le produit obtenu peut être employé comme succédané du caoutchouc. Les huiles vitrées peuvent également être traitées par un agent oxydant (peroxyde de plomb) et chauffées à 100°.

Procédé pour remédier à l'état poisseux des résidus de la distillation des acides gras. N. A. Alexanderson et E. Ohlsson, à Stockholm. — (Br. suédois 16701, du 19 juin 1902.)
Lorsqu'on distille les acides gras d'origine animale et végétale, on obtient un résidu qui est poisseux et visqueux. Pour remédier à cet inconvénient et augmenter l'élasticité du produit, on traite celui-ci, à la température de 100°, par des substances basiques anhydres. Les acides organiques sont combinés, les glycérides sont dédoublés en même temps que les acides gras mis en liberté sont neutralisés.

Asphalte artificiel. H. Christen, à Copenhague. — (Br. suédois, du 6 octobre 1903.)
On mélange du bitume avec du calcaire pulvérisé. Un bon produit s'obtient en employant de l'huile d'asphalte d'Orinoxo et du calcaire pulvérisé contenant du lait de chaux.

Régénération du caoutchouc vulcanisé et de la gutta-percha. E. V. Clausen, à Nörre-Nebel.— (Br. danois 6648, du 23 décembre 1903.)
La masse est traitée dans un récipient par du carbure pulvérisé en présence de vapeur, d'air humide ou d'eau. Il se forme du sulfure de carbone, soit par l'action directe du carbure sur le soufre du caoutchouc, soit par celle de l'acétylène mis en liberté. Le sulfure de carbone peut être recueilli. On peut employer l'acétylène à la place du carbure, mais la dévulcanisation est alors plus lente.

CUIRS. — GÉLATINE. — COLLE

Procédé pour la production de gélatine. Rheinische Gelatine Werke, à Hamborn, et Dr R. Areus, à Marxloh. — (Br. allemand 143398, du 11 février 1902.)
Pour désagréger les os, on emploie une solution aqueuse d'acide sulfureux à la température ordinaire, mais sous pression (2 atmosphères). La désagrégation des os se fait plus facilement et plus rapidement que par les procédés actuellement en usage.

Procédé pour la production de gélatine. William Cormack et James Gray Flowerden Lowson, à Midlothian, Ecosse. — (Br. allemand 145621, du 4 novembre 1902.)
Les matières premières sont placées dans le panier d'un appareil centrifuge dans lequel on fait passer de la vapeur ou de l'eau chaude.

Procédé pour donner un brillant de miroir à la gélatine et aux feuilles de gélatoïde. Vereinigte Gelatine, Gelatoidfolien-und Flitter-Fabriken, à Hanau. — (Br. allemand 148281, du 2 décembre 1902.)
Les plaques et feuilles sont traitées d'abord par une solution aqueuse d'un sel de quinine ou d'esculine, ensuite, après dessiccation, par une solution aqueuse d'un sel de thallium. La gélatine ainsi traitée peut être colorée par différents colorants sans perdre son brillant.

Procédé pour la production d'une colle. Dr B. Alexander-Katz, à Görlitz. — (Br. allemand 149461, du 5 février 1903.)
Les lessives résiduaires de la fabrication de la cellulose par le procédé au bisulfite, sont débarrassées de l'acide sulfureux et des sulfites, traitées par un chlorate alcalin, et le tout est cuit sous pression jusqu'à transformation complète en acide gallique et sucre du tanin contenu dans les lessives. La solution neutralisée et filtrée est additionnée de 10 à 30 % de gélatine animale ou d'une autre matière protéique ; et le mélange est évaporé à siccité. Le produit est soluble dans l'eau, ne s'altère pas à l'air, ne moisit pas et ne se congèle pas.

Procédé pour la production d'une colle solide. Golffried Schmalfuss, à Cologne. — (Br. allemand 149550, du 15 mai 1903.)
On mélange de la dextrine et de la gomme arabique en poudre avec du sucre ou de la poudre de savon et on presse le mélange dans des moules.

Production d'une colle à base de caséine. Franc Jéromin, à Berlin. — (Br. allemand 154289, du 27 juin 1901.)
Le brevet allemand 60156 décrit un procédé pour la production d'une colle au moyen de chaux, de caséine et de verre liquide. Pour éviter la distribution inégale de la caséine dans ce mélange et améliorer la qualité du produit, on fait d'abord gonfler la caséine dans une quantité d'eau de chaux insuffisante pour la formation du caséate neutre de chaux, et on ajoute ensuite le restant d'eau de chaux et le verre liquide.

Procédé pour la production d'albumine. Dr WILHELM HOLTSCHMIDT, à Goslar, Harz. — (Br. allemand 154935, du 10 décembre 1902.)

On fait agir sur l'albumine ou sur les matériaux qui en contiennent l'acide sulfurique partiellement hydraté.

Procédé de tannage au chrome. A. WÜNSCH, à Schmichow, près Prague, HERKOMNER et BAUGERTER, à Stuttgart, et A. OESINGER et Cie, à Ottrott, en Alsace.— (Br. anglais 22849, du 12 novembre 1901.)

On obtient un extrait de chrome, pour le tannage des peaux, en précipitant une solution d'alun chromique par un carbonate alcalin, et faisant dissoudre le précipité formé dans une nouvelle quantité de solution d'alun chromique. La solution obtenue peut être concentrée par évaporation. L'extrait peut être employé dans le tannage à un seul bain, ainsi que pour éliminer l'acide libre du cuir tanné par le procédé à deux bains.

Traitement des extraits tannants. FRATELLI DUFOUR, à Gênes. — (Br. anglais 11502, du 20 mai 1902.)

Les extraits tannants sont décolorés et rendus solubles par ébullition avec de l'étain, du zinc, de l'aluminium pulvérisé ou avec tout autre métal réducteur.

Production d'une colle à base d'amidon. A. F. J. S. HAAKE et H. A. R. A. HAAKE, à Hambourg. — (Br. anglais 885, du 13 janvier 1903.)

L'amidon est traité par du chlorure de calcium en vue de décomposer (?) l'eau qu'il renferme. L'oxygène naissant provenant de la décomposition de l'eau amènerait l'amidon à l'état soluble. Le chlorure de calcium peut être additionné de carbonate de soude.

Production d'un épilatoire pour cuirs et peaux. A. S. STONE, à Boston. — (Br. anglais 11320, du 18 mai 1903.)

Pour préparer cet épilatoire, on éteint de la chaux vive dans une solution bouillante de sulfure ou de polysulfure de sodium. Il se forma un mélange d'hyposulfite et de sulfate de calcium et de sodium. La masse pâteuse est délayée dans l'eau avant d'être employée.

Produit pour le nettoyage et la teinture simultanés des peaux pour gants. F. J. PETERSEN, à Frederiksberg. — (Br. danois 6621, du 9 septembre 1903.)

A une quantité déterminée de benzène agitée avec de l'ammoniaque concentrée, ou un alcali caustique ou carbonaté, on ajoute une quantité égale de benzène tenant en solution de l'acide stéarique. Le mélange doit contenir trois à six pour $^0/_0$ de stéarate, avec de l'ammoniaque en excès. La masse obtenue est finalement mélangée avec de la lanoline et la matière colorante voulue. Le produit présente une crème dont on frotte la peau. Après dessiccation, on enlève la portion non absorbée.

AGRICULTURE

Procédé pour le trempage des céréales. Valentin LAPP, à Leipsick. — (Br. allemand 146359, du 20 novembre 1901.)

Les céréales sont trempées, aérées et de nouveau trempées. Cette opération est répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir le résultat voulu. Entre deux trempages, les céréales sont exposées à l'action de l'air liquide riche en oxygène et pauvre en azote.

Procédé pour la production d'un fourrage à base de mélasse et de petit-lait. Ernst RING, Düppel, près Zehlendorf-Berlin. — (Br. allemand 146798, du 2 juillet 1901.)

Le petit-lait est chauffé à une température ne dépassant pas 45° et traité par un acide pour précipiter les matières albuminoïdes. Celles-ci sont débarrassées du liquide qui y adhère, finement divisées et mélangées avec de la mélasse.

Procédé pour la production d'un engrais azoté au moyen de mélasse. Eugène BASSEUX, à Hal, Belgique. — (Br. allemand 147735, du 3 juin 1901.)

Les résidus de mélasse sont traités par l'acide sulfurique en quantité suffisante pour fixer les alcalis combinés à l'acide carbonique et aux acides organiques. Après avoir séparé les sulfates formés, on évapore le liquide à siccité.

Engrais azoté artificiel. CYANID-GESELLSCHAFT, à Berlin. — (Br. allemand 152260, du 1er mai 1901.)

Les produits qui s'obtiennent en faisant agir l'azote à haute température sur les carbures alcalino-terreux ou sur des mélanges pouvant donner naissance à ces carbures. — (Br. allemand 108971), sont employés comme engrais azotés.

Procédé pour le désucrage rapide des liquides sucrés résiduaires et pour l'obtention d'un fourrage. WILHELM BENEMANN, à Neuschönsee, Westphalie. — (Br. allemand 152904, du 8 mars 1903.)

Les liquides sucrés résiduaires sont additionnés, avant ou après concentration, de farine de riz, de farine d'arachis, etc., et le mélange est centrifugé.

Procédé pour la désinfection des semences de céréales au moyen d'aldéhyde formique. Max KÖNIG, à Alfed. — (Br. allemand 153594, du 14 août 1902.)

Les céréales traitées par une solution de formaline sont chauffées à une température qui n'affaiblit pas leur pouvoir germinatif, et fortement aérées. Ce traitement suffirait pour désinfecter à peu près complètement la semence.

Procédé pour le traitement de la levure résiduaire des brasseries et des distilleries en vue de la fabrication d'un engrais. J. L. BAKER, à Londres. — (Br. anglais 7921, du 6 avril 1903.)

1° La levure pressée est traitée par une petite quantité d'acide sulfurique ou de bisulfate alcalin et le

mélange est chauffé à la vapeur. L'acidité du produit est ensuite neutralisée en partie par le carbonate de chaux ou par un mélange de carbonate de chaux et d'un alcali carbonaté.

2° La levure est mélangée avec un phosphate moulu ; le mélange est traité par l'acide sulfurique et enterré dans une fosse. Au bout d'un certain temps, il est retiré et séché.

3° Le produit obtenu par le procédé n° 1 est mélangé avec du phosphate préparé ou un autre engrais.

Engrais artificiel. J. G. Wiborgh, à Stockholm. — (Br. suédois 18401, du 16 janvier 1903.)

Le brevet donne trois procédés pour la production d'engrais :

1° Des scories sont fondues avec un phosphate naturel — apatite, phosphate de Floride, etc., — et la masse fondue est pulvérisée après refroidissement.

2° Des scories acides de hauts-fourneaux sont ajoutées à des scories acides Bessemer ou Martin en fusion, et le tout est bien mélangé avec du phosphate brut.

3° On peut encore ajouter directement le phosphate brut dans les fours Bessemer ou Martin après la combustion de la majeure partie du carbone.

UTILISATION ET ÉPURATION DES RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé pour la désinfection des eaux résiduaires préalablement soumises à l'épuration par voie biologique. Dr Hugo Nördlinger, à Flörsheim, près Francfort. — (Br. allemand 138638, du 9 juillet 1901.)

Les eaux clarifiées sont traitées par un désinfectant volatil, mais insoluble dans l'eau, comme l'essence de térébenthine, essence d'eucalyptus, l'huile de camphre, etc. Sous l'action combinée de l'air et de la lumière, ces désinfectants disparaissent rapidement après avoir accompli leur œuvre.

Procédé pour l'épuration des eaux résiduaires. Dr Eduard Möller, à Sarstedt, et Rudolf Fölsche, à Halle. — (Br. allemand 142460, du 8 mai 1901.)

Ce procédé repose sur la découverte que la fermentation lactique peut détruire jusqu'à 70 % de la matière organique contenue dans les eaux résiduaires. Il consiste à abandonner à la fermentation lactique les eaux maintenues à une température modérée, à alcaliniser ensuite et à abandonner à la fermentation pudride.

Procédé pour l'épuration et la stérilisation de l'eau avec le concours du courant électrique et de l'air atmosphérique. Hermann Kochschmieder, à Charlottenburg. — (Br. allemand 146997, du 26 juin 1902.)

Les électrodes sont percées de trous à travers lesquels l'eau passe chargée d'air. La partie extérieure des électrodes est couverte d'une matière isolante afin d'augmenter l'action du courant lors du passage de l'eau.

Procédé pour l'épuration de l'eau au moyen d'une matière pulvérulente. Dame Henriette Breyer, à Kogel, Autriche, et Dr Alfred Jurnitetek de Wehrsted, château de Puchberg, près Wels, Autriche. — (Br. allemand 147500, du 24 mars 1901.)

Avant d'être traitée par la soude et la chaux, l'eau est additionnée d'une matière pulvérulente (briques, pierre ponce ou scories moulues). Celle-ci est, au préalable, mélangée de chaux vive et d'eau et séchée.

Procédé pour l'épuration des eaux résiduaires des fabriques et des grandes villes, ainsi que des liquides contenant des matières albuminoïdes et préalablement traités par un métal (poudre de zinc) en solution alcaline. Alexander Bayer, à Brünn, Mähren. — (Br. allemand 148019, du 24 octobre 1902.)

Les eaux résiduaires traitées au préalable par la poudre de zinc en solution alcaline sont soumises à un traitement ultérieur par l'hydrate d'aluminium ou de fer ou les sels de ces métaux.

Procédé pour désinfecter les déchets, etc. Otto Meyer et Robert Funk, à Charlottenburg. — (Br. allemand 155821, du 1er janvier 1902.)

Les déchets sont séchés pour chasser l'eau, et les gaz délétères qui se dégagent ainsi en même temps que la vapeur d'eau, sont utilisés pour la fabrication du gaz d'eau. Les résidus secs sont brûlés comme à l'ordinaire.

Epuration ou stérilisation de l'eau. R. Orchard, à Bayswater, Middlessex, et C.-F. Fox, à Londres. — (Br. anglais 447, du 8 janvier 1901.)

L'eau contenant des bactéries du typhus ou du choléra peut être rendue potable par addition de bisulfate mélangé d'une petite quantité de carbonate pour favoriser la dissolution du sel.

Traitement des eaux résiduaires de distillerie et autres. J. Hunter, à Edinburgh. — (Br. anglais 15555, du 14 juillet 1903.)

Les eaux sont chauffées, neutralisées par un alcali ou additionnées d'un excès d'alcali qui est ensuite neutralisé par un phosphate acide.

Les eaux de distillerie sont portées à l'ébullition, le dépôt formé est séparé par décantation et utilisé comme engrais.

Traitement des eaux de lavage, des eaux résiduaires et des résidus. A.-E. Vasseux, à Ailly-sur-Noye, France. — (Br. anglais 17633, du 14 août 1903.)

Les eaux résiduaires provenant des distilleries, des sucreries et les eaux résultant du lavage de la laine, sont traitées principalement en vue de l'utilisation de l'azote qu'elles renferment. A cet effet, on les évapore jusqu'à densité de 35° Bé et on les dessèche dans le vide à une température qui peut s'élever jusqu'à 160°. Le résidu est additionné de sciure de bois, de tourbe, etc., et utilisé comme engrais ou soumis à la distillation sèche.

Traitement des liquides résiduaires des distilleries, des fabriques de levûre, etc. R. Anderson, à Edinburgh. — (Br. allemand 7658, du 2 avril 1903.)

Les liquides sont filtrés sur des lits de mousse de sphagnum additionnée de sulfate de chaux. Les liquides peuvent aussi être mélangés dans des cuves avec la mousse et le sulfate de chaux et décantés après dépôt. S'ils contiennent encore des impuretés organiques, on ajoute plus de sulfate de chaux ou un alcali pour les précipiter.

Épuration des eaux résiduaires des sucreries. A. Rodzievitch. — (Privilège russe 6205, du 12 janvier 1902.)

L'épuration des eaux de sucrerie par fermentation est favorisée par l'addition des masses provenant des filtres-presses.

Ces masses renferment une petite quantité de chaux qui suffit pour neutraliser l'acidité des eaux. Elles contiennent, en outre, jusqu'à 1 $^0/_0$ de sucre et les sels organiques éliminés des jus de saturation et de défécation. La fermentation est donc très rapide, et, au bout de peu de temps, on peut laisser s'écouler les eaux claires et pures.

ÉLECTROCHIMIE. — GALVANOPLASTIE

Élément zinc-charbon à un seul liquide. Henri Piqueur, à Bruxelles. — (Br. allemand 150911, du 10 janvier 1903.)

Une solution étendue d'acide hypochloreux (HClO) est forcée à travers une cathode de charbon où elle est réduite par l'hydrogène qui s'y dégage. L'acide chlorhydrique formé attaque alors l'anode de zinc.

Procédé pour la production de précipités galvaniques de zinc par l'électrolyse. Emanuel Goldeberg, à Moscou. — (Br. allemand 151336, du 13 février 1902.)

On fait dissoudre 10 grammes de chlorure de zinc et 10 centimètres cubes de pyridine dans 1 litre environ d'eau et on y ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution du composé double de zinc et de pyridine. Pour précipiter électrolytiquement le zinc contenu dans cette solution, il faut un courant qui ne dépasse pas 0,2 amp par centimètre cube. Comme anode, on emploie une lame de zinc, comme cathode, l'objet qu'il s'agit de recouvrir de zinc.

Procédé pour la production de sels des acides oxyhalogénés par l'électrolyse de solutions de sels halogénés. Siemens et Halske, Actien-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 153859, du 22 mars 1903.)

Les solutions à électrolyser sont additionnées de composés fluorés.

Procédé pour la production de persulfates par électrolyse. Consortium für electrochemische Industrie, à Nüremberg, et Erich Müller, à Dresde. — (Br. allemand 155805, du 5 mars 1904.)

Les solutions de sulfates qu'il s'agit de transformer en persulfates par électrolyse, sont additionnées pe solutions de fluor.

Production de sulfures métalliques au four électrique. J.-J. Bronn, à Matrei, près Inspruck. — (Br. anglais 24236, du 3 novembre 1902.)

Les sulfures métalliques, par exemple le sulfure de sodium, peuvent être obtenus en chauffant, au four électrique, un mélange de sulfates et de charbon. Celui-ci ne doit pas se trouver en excès. Si l'on emploie les sulfates acides, il convient de les mélanger avec les chlorures correspondants et de recueillir l'acide chlorhydrique qui se dégage.

Production de métaux alcalins. E.-A. Ashcroft, à Weston, Runcorn, Cheshire. — (Br. anglais 17640, du 14 août 1903.)

Les métaux alcalins sont obtenus sous forme d'amalgame par électrolyse de chlorures alcalins sur du mercure. L'amalgame est ensuite employé comme anode dans une cellule électrolytique contenant une électrolyte aisément soluble, par exemple, de la soude caustique.

TEINTURE. — BLANCHIMENT. — FIBRES TEXTILES

Procédé pour produire un brillant sur tissus, tricots, etc. Max Sarfert, à Philadelphie. — (Br. allemand 144428, du 29 janvier 1901.)

Les tissus, etc., sont imbibés de solutions oxydantes, séchés et lissés.

Procédé pour la production de réserves pour indigo. Franz Schaab, à Trier. — (Br. allemand 144286, du 10 septembre 1901.)

Les réserves sont imprimées sur l'étoffe et traitées aussitôt par une solution de carbonate alcalin, d'alcali caustique ou d'un sel à réaction alcaline. Après dessiccation, on teint en cuve continue.

Procédé pour huiler, amidonner et apprêter les matières textiles brutes et pour traiter les fibres et les tissus. Robert-Stewart Carmichael, James-Henri Carmichael et Frédéric-Robert Carmichael, à Paris. — (Br. allemand 145015, du 21 mars 1902.)

Les tissus sont introduits dans un bain obtenu en faisant dissoudre de la caséine dans une solution de savon et ajoutant l'apprêt.

Procédé pour teindre des mélanges de laine et de coton au moyen de noir d'aniline. Dr Georg Bethmann, à Leipsick. — (Br. allemand 145403, du 18 novembre 1902.)

La demi-laine est teinte par le mélange de noir d'aniline obtenu par le procédé du brevet 130309 et traitée ensuite d'après le procédé décrit dans le brevet 141234.

Procédé pour obtenir des effets multicolores sur tissus par fixation de vapeurs de naphtol sur l'étoffe imprimée et développement ultérieur en solutions diazoïques. Camille Schoen et Etienne Schweetzer, à Mulhouse. — (Br. allemand 145375, du 6 octobre 1901.)

Les tissus imprimés en couleur basique sont exposés à une atmosphère chargée de vapeurs de naphtol. Celles-ci sont fixées par l'huile de Turquie, dont l'étoffe a été imprégnée. Lors du développement subséquent en solution diazoïque, les portions imprimées gardent leur couleur, tandis que le fond prend la couleur de l'azoïque développé sur la fibre.

Procédé pour le lavage de la laine. Josué Koning, à Croix, France. — (Br. allemand 146052, du 27 septembre 1901.)

La laine est imbibée d'un acide gras, exprimée et lavée par l'ammoniaque.

Procédé pour le blanchiment des fibres végétales. Robert Weiss, à Kingersheim, Alsace. — (Br. allemand 147821, du 26 octobre 1902.)

Les fibres végétales sont traitées par une lessive circulante et chaude de strontiane additionnée éventuellement de baryte, de chaux, de soude caustique, de potasse caustique, de lithine caustique ou d'ammoniaque.

Procédé de teinture rapide en couleurs au soufre. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Höchst-s/M. (Br. allemand 146797, du 11 novembre 1899.)

Les couleurs au soufre sont transformées par l'action d'un hydrosulfite en leucodérivés qui sont fixés sur la fibre par oxydation.

Procédé pour le traitement des fibres textiles brutes. Eugène Crochet, à Bruxelles. — (Br. allemand 146956, du 22 juin 1902.)

Les fibres sont d'abord plongées dans un bain qui contient de l'eau, de l'eau de chaux, de la potasse caustique et du carbonate de soude et dont la concentration varie suivant la nature des fibres. Après avoir été rincées, les fibres sont introduites dans un bain chaud de savon mou et, après un nouveau rinçage, elles sont séchées. Entre les fibres proprement dites et les parties ligneuses qui les entourent, il se forme une couche de savon de résinates calciques insolubles qui, lors du traitement mécanique ultérieur des fibres se détache facilement sous forme de poudre.

Procédé pour la production d'un colorant bleu noir sur la fibre. K. Oehler, Anilin-und Anilin Farbenfabrik, à Offenbach-s/M. — (Br. allemand 147276, du 2 mai 1903.)

L'étoffe imprégnée du composé diazoïque de l'acide 2-5-amido-naphtol-7-sulfonique est traitée par un alcali.

Procédé pour la production de réserves blanches et colorées. K. Oehler, Anilin-und Anilin Farbenfabrik, à Offenbach-s/M. — (Br. allemand 147632, du 9 septembre 1902.)

Sur le coton imprégné des phénols, on imprime de l'hydrazine ou de l'hydroxylamine ou leurs dérivés seuls ou additionnés de matières colorantes et de fixateurs appropriés. Après séchage, l'étoffe imprimée est plongée dans des solutions de bases diazotées ou tétrazotées.

Procédé pour rendre incombustibles le coton brut et les tissus de coton. Dr William Henry Perkin jr. et Whipp Brothers et Todd, à Manchester. — (Br. allemand 150465, du 18 avril 1902.)

Pour rendre incombustibles le coton et les tissus de coton, on les traite d'abord par une solution de stannate de soude, ensuite par une solution d'un sel soluble de zinc, d'aluminium, de cuivre ou de nickel.

Procédé pour rendre lisses et brillants les tissus de fibres végétales. Alexander Narcisse Dubois, à Philadelphie. — (Br. allemand 150797, du 17 mars 1903.)

Les tissus sont traités par des acides étendus, éventuellement avec addition de sels métalliques, essorés, chauffés et frottés jusqu'à ce que le résultat voulu soit obtenu. L'acide est ensuite neutralisé et éliminé par lavage.

Procédé pour le dégraissage des cheveux, de la soie, du fil, etc. Alfred Born, à Berlin. — (Br. allemand 151238, du 1er mars 1902 ; addition au brevet 143567, du 30 juin 1901.)

Le procédé décrit dans le principal brevet consiste à mélanger intimement la laine et les déchets de laine avec de la terre d'infusoire, etc., au moyen d'un courant d'air éventuellement chauffé. L'inventeur a trouvé que le même procédé peut aussi être employé pour dégraisser et épurer la soie, les cheveux, les plumes, les fibres textiles, etc.

Procédé pour le traitement du coton brut et des tissus de coton. Dr William Henry Perkin jun., à Manchester. — (Br. allemand 152471, du 13 mai 1902 ; addition au brevet 150465, du 18 avril 1902.)

Le coton et les tissus de coton sont imbibés d'une solution de stannate de soude et traités après dessiccation par un sel d'ammonium à chaud.

Procédé pour donner aux tissus de laine l'aspect des étoffes tachetées obtenues au moyen de fils multicolores. Carl Haase, à Zeitz. — (Br. allemand 152014, du 26 janvier 1902.)

On imprime des alcalis caustiques sur les tissus, on traite ceux-ci par une solution de sel métallique et on teint.

Procédé pour le traitement des tissus amidonnés, soit apprêtés. Maison R. Bernheim, à Pfersee, près Augsburg. — (Br. allemand 153288, du 15 mars 1903.)

Les tissus placés dans un récipient sont soumis à l'action de la vapeur surchauffée, ce qui a pour but de gonfler les fibres et de les rendre aptes à absorber d'une manière uniforme l'apprêt.

Procédé pour la production de fils artificiels au moyen de viscose. Prince Guido Henkel de Donnersmark, à Neudeck. — (Br. allemand 152743, du 2 juillet 1903.)
On fait passer les fils de viscose dans une solution d'un sel d'ammonium et ensuite dans une solution d'un sel métallique.

Procédé pour la production de fils artificiels au moyen de viscose. Prince Guido Henckel de Donnersmark, à Neudeck. — (Br. allemand 153817, du 28 janvier 1904 ; addition au brevet 152743, du 2 juillet 1903.)
On fait passer les fils de viscose par un bain unique contenant des sels d'ammonium et des sels métalliques.

Procédé pour la production de réserves blanches ou multicolores sur tissus végétaux pour matières colorantes au soufre. Badische Anilin-und Sodafabrik, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. allemand 153146, du 10 septembre 1901.)
On imprime sur le tissu une réserve appropriée qui contient un sel d'aluminium, de chrome, de cuivre, de cobalt, de fer, de nickel, de plomb ou de zinc, on fait sécher, on traite par une solution de carbonate alcalin, d'alcali caustique ou d'un sel à réaction alcaline, on fait de nouveau sécher et on teint. L'inventeur insiste sur la nécessité de sécher aussi complètement que possible le tissu après le traitement par la solution alcaline.

Procédé pour teindre les cheveux, etc. Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrication, à Berlin. — (Br. allemand 154652, du 13 août 1903.)
Les cheveux sont traités par une solution de 1-2-naphtylène diamine ou d'un acide sulfoné de la même base en présence d'un agent oxydant.

Teinture des fibres et des étoffes. G. Caux, à Boulogne s/Seine. — (Br. anglais 1, du 1[er] janvier 1903.)
Les fibres et étoffes sont traitées par une huile ou une graisse dissoute dans un liquide approprié, soumises à l'action d'un oxydant et teintes. Les huiles et graisses peuvent être d'origine végétale, animale ou minérale.

Teinture des étoffes de coton. W. Grime, Higher Broughton, Manchester. — (Br. anglais 15358, du 11 juillet 1903.)
Pour teindre les étoffes de coton en deux couleurs (bleu et orangé, rouge et jaune, jaune et vert), on commence par traiter la trame par une solution de tannin que l'on fixe au moyen de fluorure d'antimoine, de chlorure d'étain, etc. Après avoir ensuite teint la trame au moyen d'une couleur basique, on teint finalement le tout au moyen d'une couleur substantive.

Production et traitement des fils de viscose. C. H. Stearn, Westminster, et C. F. Topham, Kow Gardens, Surrey. — (Br. anglais 16607, du 28 juillet 1903.)
On débarrasse les fils de viscose des sels d ammonium par le passage dans un bain d'un sel métallique (fer, zinc, manganèse). Une solution à 10°, de sulfate ferreux, donne de très bons résultats.

PRODUITS ALIMENTAIRES

Procédé de fabrication de l'alcool. S. J. Vance, à Mountaingrove, Mo. — (Br. américain 760939. — 9 mai 1903. — 14 mai 1904.)
La matière amylacée, telle que les grains, est traitée à l'ébullition par l'eau et l'ammoniaque, puis on refroidit vers 150° Fahr. et on ajoute le malt, fait fermenter et distille.

Procédé d'obtention d'achroodextrine. G. Reynaud, à Paris. — (Br. américain 761542. — 3 mars. — 31 mai 1904.)
On mélange la tourbe acide avec de 3 à 5 fois son poids d'eau et on chauffe à basse pression à une température de 110 à 150° C. une heure environ suivant le degré d'acidité de la tourbe. De cette façon les matières amylacées sont transformées en achroodextrine.

BREVETS DIVERS

Procédé pour éliminer la nicotine du tabac. Karl Winmer, à Brême. — (Br. allemand 136150, du 31 août 1900.)
On épuise le tabac par de l'éther tenant en solution du peroxyde d'hydrogène et de l'ammoniaque, on chasse l'éther, on débarrasse l'extrait de la nicotine et on réincorpore le résidu au tabac épuisé. La présence du peroxyde d'hydrogène a pour effet d'aromatiser fortement l'extrait.

Procédé pour diminuer la teneur en nicotine du tabac prêt pour l'usage. Auguste Falk, à Vienne. — (Br. allemand 148914, du 15 juin 1902.)
Les tabacs à fumer, les cigares, les cigarettes, etc., sont chauffés en vase clos à une température qui, suivant la nature du produit, varie de 150 à 195°. Les vapeurs qui contiennent de la nicotine, de l'eau et de l'ammoniaque sont condensées.

Préparation du tabac. P. Stricker, à Copenhague. — (Br. danois, du 3 octobre 1903.)
Le tabac est traité par le tanin dissous dans l'alcool méthylique ou éthylique.

Le Propriétaire-Gérant : D[r] G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER ET L'ACIER

Nouveau procédé de traitement des sulfures métalliques, par Contardo, rep. par Thierry. — (Br. 334103. — 24 juillet. — 10 octobre. — 11 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des sulfures métalliques au four électrique à chauffage exclusivement radiant, consistant à introduire, dans le lit de fusion spécialement préparé pour le four électrique d'après les procédés connus, des matières oxygénées capables de céder leur oxygène aux sulfures ; tels sont le bioxyde de manganèse ou le nitrate de sodium.

Perfectionnements aux procédés et appareils d'enrichissement des minerais, par Société The Wilfley Ore Concentration Syndicate Limited (Angleterre), rep. par Assi. — (Br. 334244. — 29 juillet. — 14 octobre. — 15 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une table plane, ne voyageant pas et recouverte d'une toile qui retient les matières fines lourdes. Cette table est animée d'un mouvement différentiel de manière à ce que les secousses n'aient pas la même grandeur sur toute son étendue, les matières enrichies étant retenues dans les interstices et finalement enlevées pour être recueillies.

Procédé d'extraction des métaux des minerais complexes, par Baxerer de Alzuguray (Angleterre), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 334272. — 30 juillet. — 15 octobre. — 17 décembre 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à lessiver le minerai avec une solution acidulée d'un chlorure alcalin ou alcalino-terreux ou métallique avec ou sans opération de grillage, les métaux contenus dans le minerai étant extraits successivement ou par solution.

Procédé de traitement des minerais et produits contenant du vanadium, du molybdène, du titane, du tungstène, par Herrenschmidt, rep. par Chassevent. — (Br. 334333. — 27 juin. — 20 octobre. — 18 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Traitement des minerais ou produits contenant du vanadium dans le but d'obtenir de l'acide vanadique. ou le vanadate d'un métal quelconque et des alliages de vanadium et d'un métal quelconque consistant : 1° Dans le raffinage d'une liqueur de vanadate de soude préparée au moyen d'un minerai de vanadium et d'un sel de sodium pour obtenir le vanadate ou l'acide vanadique ; 2° Dans la précipitation du vanadium contenu dans la liqueur par un sel d'un métal quelconque pour en obtenir le vanadate ; 3° Dans la réduction des composés oxygénés du vanadium par entraînement en réduisant le vanadate *métallique par un réducteur, tel que* le charbon, le goudron. Ce procédé s'applique aussi au molybdène, au tungstène et au titane.

Nouvel alliage d'aluminium et son procédé de fabrication, par Trézel, Coppée et de Montby. — (Br. 334343. — 3 août. — 20 octobre. — 18 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer à de l'aluminium fondu à basse température (400-500° C) dans un creuset métallique, un alliage obtenu par fusion à température élevée (2 000°), du cobalt, du ferro-silicium avec addition ou non d'argent, de la silice de Silésie (?).

Description. — 100 parties de cobalt, 100 parties de ferro-silicicium, 200 parties d'aluminium, 75 parties d'argent neige, 50 parties en poids de silice de Silésie (?) sont fondues à une haute température (2 000°), puis on ajoute en proportions variables le métal ainsi obtenu à de l'aluminium fondu à basse température.

Appareils et procédés perfectionnés pour l'émaillage, par Reed, rep. par Brandon. — (Br. 334506. — 8 août. — 26 octobre. — 23 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à émailler les objets en métal creux en les maintenant dans un récipient creux non conducteur de la chaleur de manière à ce qu'ils conservent leur chaleur, les objets étant maintenus immobilisés pendant l'application de l'émaillage.

Procédé de fabrication électrolytique du sulfate de cuivre, par Lombard, Directeur de la Société des Produits chimiques de Marseille l'Estaque. — (Br. 334799. — 27 août. — 4 novembre. — 31 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à électrolyser une solution acide contenant une anode en cuivre et une cathode placée dans un vase poreux renfermant lui-même soit de l'acide sulfurique, soit une solution saturée et légèrement acide d'un sulfate quelconque.

Procédé d'extraction des métaux lourds par le chlore, par Allgemeine Elektrometallurgische Gesellschaft Mit beschrankter Haftung (Allemagne), rep. par Chasserent. — (Br. 334941. — 31 août. — 9 novembre 1903. — 6 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'extraction des métaux des minerais grillés, ou des minerais, au moyen du chlore et du chlorure de fer ou d'un autre chlorure convenable, à utiliser tout le chlore pour la dissolution des métaux et à le ramener toujours complètement dans le procédé.

Description. — Pour cela on ajoute aux minerais sulfurés de l'oxyde de fer pour neutraliser l'acide chlorhydrique qui se forme pendant le traitement par le chlore, et on traite la solution en présence de minerai frais avec de l'air pour précipiter de nouveau le fer dissous et pour combiner le chlore mis en liberté avec du nouveau minerai frais ajouté. Pour précipiter l'acide sulfurique qui se forme dans

l'opération on ajoute du chlorure de calcium. Le soufre non oxydé est lui-même entraîné avec le sulfate de chaux.

Procédé réalisant la soudure de l'aluminium, par Moreau, rep. par Maulvault. — (Br. 335413. — 19 septembre. — 28 novembre 1903. — 25 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application à chaud d'une soudure renfermant parties égales en poids d'étain et de zinc très purs fondus ensemble.

Procédé perfectionné de coulage des métaux, par Société Williams et Robinson Limited (Angleterre) rep. par de Mestral. — (Br. 335758 — 6 octobre. — 15 décembre 1903. — 12 février 1904) (Demande de brevets déposée en Angleterre le 8 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que le métal est coulé dans des moules métalliques, relativement minces qui s'abaissent graduellement dans l'eau avant que le métal n'ait eu le temps de se refroidir, ou qui se refroidissent graduellement d'une autre manière en commençant par le bas ; le but poursuivi étant d'assurer le refroidissement du métal dans son ensemble dans l'état dans lequel il arrive dans le moule, c'est-à-dire avant que les particules de certains éléments constituants qui diffèrent des autres n'aient eu le temps de se séparer et de s'assembler. Ce procédé donne un produit plus dense et plus homogène.

Alliage de cadmium, par Chaudoir jeune (Autriche) rep. par Fayollet. —(Br. 335838. — 9 octobre. — 18 décembre 1903. — 15 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'un alliage de cuivre et de cadmium contenant des proportions de ce dernier métal variant de 1 à 3,5 %. Un alliage fait avec 92 parties de cuivre, 4,5 p. d'étain et 35 parties de cadmium est très favorable pour augmenter la résistance du cuivre aux hautes températures.

Procédé pour tremper l'aluminium, par Sörensen (Danemark) rep. par Bargin. — (Br. 335857. — 10 octobre. — 19 décembre 1903. — 18 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à liquéfier de l'aluminium et du chlorure de potassium dans un creuset en graphite chauffé à 800° C., puis à verser la masse dans du sable pour la refroidir.

Procédé de fabrication nouvelle des métaux par ionisation, par Nodon, rep. par Picard. — (Br. 335907. — 14 octobre. — 21 décembre 1903. — 20 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de combinaisons métalliques intimes et homogènes par l'ionisation simultanée des composants métalliques appropriés maintenus à l'état de fusion ignée. Ainsi, par exemple, l'aluminium étant plus électronégatif que le magnésium, on le prendra donc comme cathode à l'état de fusion ignée. Ainsi, l'aluminium étant fondu dans un creuset, le magnésium sera pris sous forme de chlorure ou de fluorure, l'aluminium formant la cathode, et l'anode étant en graphite entourée de magnésie.

Four à chambre de flux pour le traitement des minerais, par Sanfelippo (Italie), rep. par Germain. — (Br. 336069. — 5 octobre. — 30 décembre 1903. — 26 février 1904.)

Objet du brevet. — Four qui se distingue des autres fours et surtout des fours à minerais sulfurés par une deuxième chambre placée au-dessous de la chambre ordinaire et contenant le minerai et communiquant avec elle au moyen de trous ou de fours pratiqués dans l'entre-deux.

Alliage pour faire souder l'aluminium, par Bancal et Sturm, rep. par Good. — (Br. 336297. — 29 octobre 1903. — 11 janvier. — 4 mars 1904.)

Objet du brevet. — Alliage composé de zinc, de phosphure de zinc, d'étain, de sulfate de cuivre, de borax et de magnésium.

Description. — 20 parties de magnésium sont fondues progressivement, et on ajoute 50 parties de borax ; on additionne de 1 kilogramme de zinc, puis, quand il se forme des vapeurs de zinc, 40 grammes de phosphure de zinc, ensuite 260 grammes d'étain, puis on brosse et, on ajoute 250 grammes de sulfate de cuivre pulvérisé. enfin, on verse dans des lingotières chauffées à 200° C.

Procédé de transmutation des métaux, par Schiele (Belgique), rep. par Nauhardt. — (Br. 336331. — 16 septembre 1903, — 12 janvier. — 5 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer des sels métalliques des métaux à transmuter par le cyanure de potassium à précipiter, après la fin de la réaction, dans la substance obtenue, un corps spécial, qui, dans une dissolution de cyanure de potassium servent d'électrolyte, produit un dépôt métallique essentiellement différent du métal initial. Avec ce procédé, on transforme le cuivre et le nickel en argent (?).

Soudure pour l'aluminium ou les alliages d'aluminium, par Forest, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 336354. — 13 janvier. — 7 mars 1904.)

Objet du brevet. — Soudure constituée par un alliage tel que zinc, étain, bismuth, zinc, étain, antimoine, recouvert de nickel.

Procédé électrique pour l'extraction du nickel de la garniérite et autres minerais, par Société électrométallique française, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 336376. — 30 octobre 1903. — 13 janvier. — 7 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter dans un four électrique à métaux un mélange de minerai de nickel, d'un fondant de charbon de façon à obtenir une fonte de nickel exempte de soufre et de silicium ; 2° à affiner par oxydation, cette fonte pour obtenir un produit plus riche en nickel.

Perfectionnements aux fours électriques, par Keller, rep. par Boramé et Julien. — (Br. 336403. — 2 novembre 1903. — 14 janvier. — 8 mars 1904.)

Objet du brevet. — Four dans lequel sont disposés les électrodes de polarité différente dans des capa-

cités distinctes communiquant par leur partie inférieure de façon à obliger la totalité du courant à passer par la partie inférieure des matières liquides ou non, contenues dans le conduit inférieur ; le dôme de ce conduit étant muni d'un tampon permettant d'accéder à la matière et, au besoin, d'un tuyère à insufflation d'air ou de gaz selon le traitement qu'il s'agit de réaliser.

Procédé pour l'extraction de leurs sulfures notamment du zinc et du plomb et généralement de tous les métaux ayant pour le soufre moins d'affinité que le cuivre, par Imbert-rep. par Thierry. — (Br. 336660. — 14 novembre 1903. — 22 janvier. — 15 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du cuivre comme désulfurant et dans la récupération de ce dernier qui est à l'état de sulfure par les moyens métallurgiques ordinaires.

Procédé de fabrication du fil métallique doublé, par Société dite Pforzheimer Doublé Fabrik Carl Winter (Allemagne), rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 337162. — 28 novembre 1903. — 8 février. — 31 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce qu'un noyau métallique, entouré d'un métal précieux en feuille, est placé dans un bout en fer ou en acier, le tout passant dans une filière avant d'être soumis à la chaleur incandescente et à la pression, qui doit amener une adhérence intime entre le métal précieux et le noyau métallique.

Alliages pyrophores pouvant servir à l'allumage et à l'éclairage, par Auer von Welsbach (Autriche), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 337320. — 31 octobre 1903. — 13 février. — 14 août 1904.)

Objet du brevet. — Alliages métalliques constitués par une ou plusieurs terres rares et un ou plusieurs métaux tels que le fer, le nickel, le cobalt dont l'addition leur communique un grand pouvoir pyrophorique à tel point que, par un choc, un frottement, etc., ils produisent des étincelles de grande intensité. Ces alliages peuvent se préparer lorsqu'au métal fondu, séparé par voie électrolytique, et, se trouvant encore dans la cuve de décomposition, on ajoute du fer ou quelque autre métal convenable à l'état finement divisé en fermant le circuit.

Perfectionnements à la soudure de l'aluminium et autres métaux analogues, par Ellis et Flamigan (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Josse. — (Br. 337500. — 5 décembre 1903. — 22 février. — 11 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un fondant pour souder l'aluminium et les métaux analogues, composé d'un sel, d'un métal, tel que le chlorure d'argent dont la chaleur de formation est moindre que celle du sel d'aluminium correspondant, combiné avec un véhicule organique tel qu'une huile ou une graisse avec addition éventuelle de fluorure de potassium ou de chlorure de sodium capable de dissoudre de l'alumine.

Procédé pour la production de corps homogènes en tantale ou en d'autres métaux peu fusibles, par Siemens et Halske Aktiengesellschaft (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 337607. — 12 décembre 1903. — 25 février. — 18 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la poudre métallique, obtenue d'une manière quelconque, est transformée d'abord en un corps solide par la compression ou autre moyen, lequel corps est ensuite chauffé jusqu'à la fusion par le passage d'un courant électrique, ce corps se trouvant placé dans le vide ou dans des milieux indifférents et comprenant la fusion du métal dans un arc électrique formé de deux électrodes, dont l'une est constituée par le métal à fondre, tandis qu'une grande surface métallique est placée à proximité de l'arc lumineux pour diminuer la volatilisation du métal fondu ; l'utilisation de la masse métallique influençant l'arc lumineux sous forme de seconde électrode, la fusion du métal dans un arc lumineux de courant continu auquel le corps à fondre sert d'électrode positive.

Procédé de production d'un protoxyde de nickel convenant à la réduction dans le four électrique, par Siemens et Halske Aktiengesellschaft (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 337712. — 12 décembre 1903. — 27 février. — 22 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que les boues de protoxyde hydraté ou de carbonate de nickel résultant de la précipitation du chlorure ou du sulfate de nickel par des oxydes ou par des carbonates des métaux alcalins ou alcalino-terreux sont d'abord calcinées, ensuite immergées dans l'eau à l'état encore chaud pour être débarrassées rapidement et rationnellement des chlorures et sulfates solubles.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé perfectionné de fabrication d'un explosif, par Frank, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 327721. — 26 décembre 1902. — 4 avril. — 3 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire dissoudre de l'acide picrique dans de la glycérine à la température de 100° C., à neutraliser par le carbonate d'ammoniaque, puis à ajouter de la terre d'infusoires ou autres matières analogues, enfin additionner de nitrate de potasse dissous dans l'eau bouillante. On évapore à une température de 115° C. jusqu'à ce que le produit soit relativement sec. On achève la dessiccation au soleil après avoir ajouté une faible proportion de soufre.

Procédé pour opérer rapidement la dessiccation et la stabilisation du coton-poudre, du collodion, de la cellulose nitrée, de l'amidon nitré, et d'autres produits nitrés analogues par vaporisation avec élimination par turbinage des produits de décomposition formés dans ces conditions, par Selwig et Lange, rep. par Chassevent. — (Br. 327803. 29 décembre 1902. — 16 avril. — 3 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les substances nitrées découpées ou non à une vaporisation dans des centrifuges et à des lavages à l'eau chaude et à l'eau froide dans les dits centrifuges, de telle sorte que les produits de décomposition soient éliminés immédiatement par turbinage.

Perfectionnements à la fabrication des explosifs, par Bichel, rep. par Blétry. — (Br. 327868. 22 décembre 1902. — 18 avril. — 4 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'explosifs à l'épreuve du grisou. Pour cela, on ajoute du chlorure d'ammonium en présence de nitrate de potasse ou de soude pour augmenter le coefficient de sûreté et empêcher la formation de gaz délétères.

Description. — Soit la *donarite* ayant pour composition 80 °/₀ de nitrate d'ammoniaque, 12 °/₀ de trinitrotoluène, 4 °/₀ de farine, 3,8 °/₀ de nitroglycérine et 0,2 °/₀ de coton-collodion. On peut, suivant le degré de sûreté qu'on veut obtenir, prendre 95 ou 90 °/₀ de cette poudre et y ajouter 5 ou 10 °/₀ de chlorure d'ammonium.

Dans de la *roburite* présentant la composition suivante : 75,5 °/₀ de nitrate d'ammonium, 2 °/₀ de binitrotoluène, 10 °/₀ de nitrate de potassium, 5 °/₀ de sulfate d'ammoniaque, 0,5 °/₀ de permanganate de potassium, on remplace le sulfate d'ammoniaque par du chlorure d'ammonium.

Soit de l'*ammoncarbonit 1* composée de 4 °/₀ de nitroglycérine, 75,5 °/₀ de nitrate d'ammoniaque, 9,5 de nitrate de potassium, 9,5 de poussière de charbon, 10,5 de farine, on peut prendre 95 ou 92 °/₀ de cet explosif et y ajouter 5 ou 8 °/₀ de chlorure d'ammonium.

Nouvelles matières explosives et détonantes, par Angelo, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 327872. — 31 décembre 1902. — 20 avril. — 6 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi des acides hydroxamiques et de leurs sels comme matières explosives et détonantes dans n'importe quelles conditions.

Procédé de fabrication de matières explosives, par Westphalisch-anhaltische sprengstoffactiengesellschaft (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 329031. — 3 février. — 18 mars. — 24 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé pour augmenter le pouvoir brisant ou le développement de force des matières explosives consistant dans l'addition de métaux très oxydables ajoutés à l'état de laine métallique.

Perfectionnements à la fabrication des explosifs, du celluloïd, par Robertson et Rintoul (Angleterre), rep. par Brandon. — (Br. 329540. — 19 février. — 3 juin. — 1er août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la récupération de l'acétone employée dans la fabrication des explosifs tels que la cordite, et existant à l'état de vapeur dans l'air, consistant à faire passer les vapeurs sur du bisulfite de sodium ou de potassium et ensuite à traiter le composé obtenu par un alcali et à distiller ensuite.

Procédé et procédé pour la fabrication d'artifices, par Scelas (Esp.), rep. par Picard. — (Br. 329636. — 23 février. — 5 juin. — 4 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une pâte pour artifice composée d'eau, de gomme arabique, de magnésie, de blanc d'Espagne, d'almaguène, de phosphore, de chlorate de potassium.

Description. — On mélange : eau, 100 grammes ; gomme arabique, 65 ; magnésie, 50 ; blanc d'Espagne, 10 ; almaguène, 25 ; phosphore, 30 ; chlorate de potassium, 35. La gomme et la matière colorante qu'on ajoute peuvent varier.

Amorce de friction pour l'allumage de toutes les mèches de communication employées dans les industries d'explosion, par Engel (Autriche), rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 330066. — 9 mars. — 18 juin. — 11 août 1903.)

Objet du brevet. — L'amorce de friction est composée de chlorate de potassium, 100 grammes ; de sulfure d'antimoine, 50 ; verre en poudre, 26 parties ; agglutinant gomme arabique, 10 parties ; phosphore amorphe, 8 parties ; manganèse, 8 parties.

Perfectionnements dans les explosifs, par Brock (Angl.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 332659. — 30 mai. — 31 août. — 4 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Explosif composé d'aluminium en poudre avec un oxyde de plomb avec du nitrate de plomb, ou du nitrate de plomb, ou de potassium ou de baryum ou du chlorate de potassium ou de baryum.

Description. — *Exemple :* Aluminium en poudre, 5 parties ; oxyde, nitrate ou chlorate, 25.

Nouvel explosif de sureté, par Choisy, rep. par Casalonga. — (Br. 332805. — 5 juin. — 3 septembre. — 9 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Explosif contenant du nitrate d'urée et du nitrate d'ammoniaque dans la proportion d'un quart de ce dernier, ou bien de nitrate d'urée mélangé à d'autres explosifs pour en abaisser la température de détonation.

Nouvel explosif, par Vergé, rep. par Thirion. — (Br. 332892. — 8 juin. — 7 septembre. — 10 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Explosif pour mines, carrières, etc.

Description. — Chlorate de potassium, 1 kilogramme ; chromate de potassium, 0,100 kil. ; sucre, 0,450 kil. ; cire jaune, 0,090 kil.

Poudre sans fumée et son procédé de fabrication, par International Smokeless Powder and chemical company (Et.-U.), rep. par Brandon. — (Br. 333259. — 22 juin. — 6 septembre. — 20 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'une poudre sans fumée à teneur d'azote voulue en dissolvant séparément des nitrocelluloses de solubilité différente dans les dissolvants appropriés, puis à combiner les solutions pour fournir une poudre ayant la constitution désirée.

Description. — *Exemple :* On dissout dans l'acétone la nitrocellulose à 13,75 °/₀ d'azote et dans un mé-

lange d'éther et d'alcool une cellulose à 12,75, on obtient en mélangeant, parties égales de ces deux solutions, une poudre sans fumée ayant une teneur en azote de 13,25 %.

Explosif à nitroglycérine gélatinée et son procédé de fabrication, par Dynamitactiengesellschaft vormals Nobel et Cie (All.), rep. par Blétry. — (Br. 333443. — 29 juin. — 22 septembre. — 25 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la fabrication de dynamite gélatinisée faiblement et possédant la même propriété gélatineuse que la dynamite gélatinée à 65 % sans que la force de l'explosif soit affectée et consistant en ce qu'à la place de composés carbonés insolubles employés jusqu'à présent, des composés hydrocarbonés susceptibles de se dissoudre entièrement ou en partie dans l'eau, tels que sucre, amidon, gomme, dextrine, etc., sont ajoutés à la gélatine, au coton-poudre et nitroglycérine, et cela, au commencement de l'opération de gélatinisation, les dits produits carbonés se liant à la gélatine et l'allongeant sans affecter la plasticité.

Description. — *Exemple :* Nitroglycérine, 32 % ; fulmicoton à 0,7 % ; dextrine, 15,5 % ; huile végétale, 1 % ; azotate d'ammoniaque, 35,8 % ; oxalate d'ammoniaque, 3 % ; sciure de bois, 2 % ; chlorure de sodium, 2 % ; alun, 3 %.

Perfectionnement à la fabrication des explosifs, par Société anonyme des poudres et dynamites, rep. par Josse. — (Br. 333502. — 1er juillet. — 23 septembre. — 27 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de rendre insensible au choc et incongelable les dynamites et consistant à leur ajouter des dérivés nitrés des hydrocarbures fusibles au-dessous de 100° C., tels que les nitro, trinitrobenzènes, paradinitrobenzènes, binitro et trinitrotoluènes, et leurs isomères dans la proportion de 5 à 10 %.

Nouvelle poudre explosive, par Vve Schnebelin-Boileau, rep. par Merville. — (Demande de brevet déposée en Belgique le 30 novembre 1902.) — (Br. 324673. — 18 août. — 30 octobre. — 29 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Poudre composée de chlorate de potassium, d'amidon et de paraffine.

Description. — On dissout dans 1 litre et demi d'eau bouillante, 1 kilogramme de chlorate de potassium. On ajoute, après dissolution complète, 250 grammes d'amidon délayé dans un demi-litre d'eau bouillante, puis 250 grammes de paraffine. On dessèche sur des plaques de fer émaillé la masse étendue en couches minces et coupées en rectangles ou losanges.

Procédé pour la fabrication de matières explosives, par Bielefeldt (All.), rep. par Nauhardt. —(Br. 335801. — 19 septembre. — 16 décembre 1903. — 15 février 1904.)

Objet du brevet. — Emploi du perchlorate de potassium dans la fabrication des explosifs.

Perfectionnements apportés aux compositions à combustion lente pour fusées, torpilles vivantes et autres engins similaires, par Unger (Suède), rep. par Chassevent. — (Br. 336266. 28 octobre 1903. — 9 janvier. — 4 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à graisser les grains explosifs avec une huile ou graisse non volatile ou autres lubréfiants dans le but d'assurer à la composition une élasticité continue et à la rendre moins sensible à l'action de l'humidité, ce graissage étant opéré avant ou après la compression de la composition.

Explosif de sûreté, par Steele (All.), rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 336783. — 18 novembre 1903. — 27 janvier. — 17 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de rendre les explosifs de sûreté absolument sûrs de manière à ce que l'humidité, les chocs, les secousses et le frottement soient sans effet ainsi que les variations de température, et consistant à protéger l'explosif par une matière formée d'acide nitrophtalique ou d'un mélange d'amidon, de résine que l'on nitre ; la proportion entre l'amidon et la résine peut varier de 5 à 50 % mélangés à du chlorure alcalin.

Perfectionnements dans les composés de nitrocellulose et autres substances similaires, par Bachrach (Et.-U.), rep. par Grimont et Follin. — (Br. 337060. — 27 octobre 1903. — 4 février. — 28 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le mélange de camphre et de pyroxyline, destiné à faire du celluloïd, de chlorure de cuivre, puis d'acide sulfurique et de plâtre fin pour le rendre ininflammable.

Description. — *Exemple :* A 4 parties de pyroxyline, 2 parties camphre ordinaire, on ajoute 2 parties de chlorure de cuivre, 1 partie d'acide sulfurique et 4 parties de plâtre.

Explosif destiné aux armées de terre et de mer, par Bonthoux. — (Br. 337638. — 4 septembre 1903. — 26 février. — 18 avril 1904.)

Objet du brevet. — Poudre faite avec nitrate de sodium, anthracite, soufre.

Description. — On mélange ensemble : azotate de sodium, 74 parties ; anthracite, 11 parties ; soufre, 14 parties.

Poudre explosive, par Chakoor (Egypte). — (Br. 337781. — 16 décembre 1903. — 1er mars. — 25 avril 1904.)

Objet du brevet. — Poudre formée d'un mélange de chlorate de potassium, de sucre en poudre et de cire ou bougie râpée.

Description. — On prend : chlorate de potassium, 1 000 ; sucre, 450 ; cire, 15.

Procédé de fabrication de dynamites inoffensives ou grisou, par Westphalisch-anhaltische Sprengstoffactiengesellschaft, rep. par Nauhardt. — (Br. 316560. — 5 décembre 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Poudre composée de 40 parties de nitroglycérine, 8 parties de paraffine liquide,

4 parties de naphtaline, 12 parties de farine de seigle, 2 parties de farine de bois, 27 parties de nitrate d'ammoniaque, 5 parties de nitrate de potasse, et, au besoin, 2 parties de nitrocellulose pour gélatiniser.

Nouvel explosif, par Bülner, rep. par Becker. — (Br. 339552. — 13 janvier. — 20 avril. — 13 juin 1904.)

Objet du brevet. — Explosif plus ou moins plastique à base de chlorates alcalins et d'hydrocarbures nitrés intimement mélangés au moyen d'une dissolution préalable dans les huiles ou graisses minérales chauffés avec ou sans addition de métaux divisés mécaniquement.

Description. — *Exemple :* Chlorate de potassium, 700 ; paraffine, 60 ; mononitrotoluène, 70 ; trinitrotoluène, 10 ; limaille de fer, 160 ; mélanger intimement.

Procédé de fabrication de nitrocellulose, nitrohydrocellulose et nitrooxycellulose, par Patronenfabrik « Saxonia » mit Beschraenkter Haftung, rep. par Assi. — (Br. 340527. — 18 février. — 16 mai. — 8 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire le coton dégraissé et nettoyé ou la cellulose dans de l'acide sulfurique concentré refroidi à 2 ou 3° C. et malaxer ensuite, de façon à obtenir une masse en bouillie. La proportion est de 1 kilogramme de cellulose pour 5 kilogrammes d'acide sulfurique, de quand la fibre est détruite, on ajoute de l'acide nitrique concentré, 2 kilogrammes, en refroidissant. Le dérivé nitré se précipite en boules dures sablonneuses. On laisse en repos. On verse la masse qui s'est olidifiée sous forme de gâteau dans une grande quantité d'eau, puis on lave à fond.

Perfectionnements apportés aux explosifs chloratés ou nitratés, par Louis, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 340913. — 2 mars. — 26 mai. — 23 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Poudres appelées *sebum* ou « sebomites » dans lesquelles entrent comme combustibles, particulièrement du suif, des graisses animales soit séchées, soit mélangées à d'autres combustibles.

Description. — *Exemple : Suif seul :* 94 parties de chlorate de potassium, 6 parties d'axonge ; 2° 80 kilogrammes de chlorate de potassium, 4 parties de suif du commerce, 16 parties de binitrobenzène.

Nouvelle poudre progressive, par Société dite de la poudre peigne et des brevets Jacques Luciani (Suisse), rep. par Casalonga. — (Br. 341146. — 17 février. — 1er juin. — 30 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en une nouvelle disposition des charges de poudre pour armes et bouches à feu ayant pour résultat essentiel de diminuer la surface totale de la charge tout en permettant une inflammation régulière, ce résultat étant obtenu en constituant la charge par une feuille de poudre convenable que l'on a enroulé sur elle-même après y avoir pratiqué, soit sur toute sa surface, soit sur une partie seulement des entailles, en totalité ou en partie, disposées dans le sens de la hauteur de la charge ou dans un sens oblique ou perpendiculaire à cette hauteur, droites, ou ondulées ou autres, placées à des distances égales ou inégales.

Procédé de fabrication d'explosifs du genre de l'azotate d'ammoniaque, par Führer (Autriche), rep. par Descroix. — (Br. 341633. — 7 mars. — 15 juin. — 13 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'obtenir des explosifs à base d'azotate d'ammoniaque sans nuire à leurs qualités explosives, consistant à comprimer énergiquement le mélange détonant, et à chauffer ensuite à une température un peu inférieure aux points de fusion des éléments fusibles, puis à immerger dans un bain constitué par ces mêmes éléments portés à leur température de fusion ou à une température supérieure. Cette opération étant suivie d'un refroidissement rapide qui donne à la masse une propriété favorable à la propagation de l'onde explosive.

Procédé de fabrication de matières explosives et de poudres, par Smkolayczak (All.), rep. par Thirion. — (Br. 341911. — 6 avril. — 23 juin. — 23 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de remplacer, dans les poudres et matières explosives, la trinitroglycérine par le dérivé dinitré ou un mélange de dinitro et de trinitroglycérine.

Description. — *Préparation de la dinitroglycérine :* On obtient la dinitroglycérine en mélangeant 10 parties de glycérine à 1,262 de densité avec 33 parties d'acide azotique à 1,50 de densité en ayant soin de refroidir. On fait couler lentement l'acide dans la glycérine et l'on agite, puis on laisse reposer plusieurs heures le mélange à une température de 10° C. La mononitroglycérine formée se change en dinitroglycérine. On dilue ensuite dans 10 parties d'eau froide et l'on neutralise l'acide jusqu'à ce que, par exemple, quand on emploie, pour neutraliser, le carbonate de chaux, on obtienne une liqueur marquant 1,58 de densité ; dans ces conditions, la dinitroglycérine se sépare et monte à la surface.

Exemple d'explosif. — Dinitroglycérine, 61 $^0/_0$; coton-poudre, 1,8 ; azotate de potassium, 30 et sciure de bois, 7,2.

Procédé de préparation de nitroglycérine, par Möller (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 343760. — 6 juin. — 16 août. — 14 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de nitroglycérine consistant à introduire avec la glycérine dans le mélange nitrifiant des carbures d'hydrogène aliphatiques solides et liquides, des acides gras, des éthers d'acides gras, des combinaisons aromatiques insensibles à l'action de ce mélange pour activer la séparation de la nitroglycérine formée.

Description. — *Exemple :* On ajoute de l'huile de paraffine au mélange dans la proportion de 0,5 à 2 $^0/_{00}$ du poids de glycérine, puis la glycérine elle-même.

Hydrates de carbone nitrés et leur procédé de fabrication, par Hough (E.-U. d'Amérique), rep. par Chassevent. — (Br. 343907. — 11 juin. — 20 août. — 19 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé d'obtention d'hydrates de carbone à un haut degré de nitration. Comme

matières premières, on emploie l'amidon de blé, on le dessèche à la vapeur à une température de 135° C. On le laisse refroidir.

Description. — Pour nitrer, on prend 3 parties d'acide azotique à 95 % de monohydrate contenant très peu d'oxydes d'azote inférieurs, 2 parties en poids d'acide sulfurique à 98 % et, à ce mélange, on ajoute de l'acide de Nordhausen à 40 % d'acide sulfurique anhydre libre en suffisante quantité. de manière à obtenir de l'acide hydraté à 100 % en laissant 1 à 2 % d'anhydride sulfurique libre. On refroidit entre 10° et 21° C. On introduit l'amidon de manière à ce qu'il ne flotte pas à la surface, la température ne doit pas tomber au-dessous de 7° C. Une fois la nitration terminée, on sépare de l'hydrate de carbone nitré par toute manière convenable. On lave à l'eau, puis avec une solution ammoniacale pour enlever les dérivés nitrés inférieurs. (Demande de brevet déposée aux Etats-Unis le 13 juin 1903.)

Nouveau procédé de fabrication de poudre de guerre, de chasse ou de mine et le nouveau produit qui en résulte, par Luciani. — (Br. 339022. — 8 septembre 1903. — 8 septembre. — 18 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Poudre laminée en plaques sur lesquelles on fait des incisions de forme et de profondeur variables pour faire varier la vitesse de combustion.

PHOTOGRAPHIE

Procédé pour la fabrication d'un renforçateur photographique stable sous une forme solide, par Société de plaques sèches, par Dr Schleussner. — (Br. 322311. — 16 avril. — 2 octobre 1901. — 2 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un mélange de biiodure de mercure et de sulfite de soude anhydre.

Description. — On prend 5 grammes de sublimé, on le triture à sec avec 6 grammes d'iodure de potassium. On mélange le biodure obtenu avec 100 grammes de sulfite de sodium anhydre. Dissoudre 1 partie de cette poudre dans 10 parties d'eau pour emploi.

Procédé perfectionné pour la production de photographies inaltérables en couleurs naturelles sur du papier, par Reschel (All.), rep. par Nauhardt. — (Br. 333372. — 20 mars. — 19 septembre. — 23 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que du papier photographique de décalcomanie recouvert d'une émulsion de chlorure d'argent contenant du chlorure de strontium ou du chlorure de magnésium et entièrement sec est exposé à la lumière sous les négatifs respectifs, lavé et fixé comme au procédé photographique ordinaire.

Virage photographique utilisant l'action des sels stanniques sur les images photographiques en présence des chlorures d'or, de platine seuls ou unis à de l'acide gallique, par Stoïcescon. — (Br. 333637. — 6 juin. — 26 septembre. — 30 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition d'une solution d'un sel stannique à des bains de virage.

Description. — Exemple : Solution d'étain. — Eau distillée, 10 litres ; chlorure d'étain, 3 200 parties ; acide citrique, 32 parties ; carbonate sodique, 640 parties ; chlorure d'ammonium, 280 parties. Pour se servir de ce bain concentré, on fait un bain d'or normal pouvant varier selon la nature des tons à obtenir.

Bain normal A. Tons sépia, brun rouge, brun jaune. — Eau distillée, 100 centimètres cubes ; virage concentré, 5 ; chlorure d'or, en solution à 1 %, 2 à 5.

Bain normal B. Tons vifs, roses, violets, bleus. — Eau distillée, virage concentré, 10 ; chlorure d'or, à 1 %, 10 à 20 ; solution d'acide gallique à 1,125 3 %.

Préparation de la benzamidosemicarbazide, par Lumière, rep. par Rabilloud. — (Br. 322462. — 26 juin. — 6 octobre 1902. — 5 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la benzamidosemicarbazide au moyen de l'aminobenzamide.

Description. — Dissoudre 100 parties d'aminobenzamide dans 400 parties d'alcool, 100 parties d'acide chlorhydrique, puis faire couler la solution aqueuse de 40 parties de nitrite. La liqueur est additionnée de 400 parties d'acide chlorhydrique pour dissoudre le diazo formé, puis, on fait tomber 700 parties de chlorure stanneux dissous dans 600 parties d'acide chlorhydrique. Le sel d'étain de la benzamidohydrazine obtenu est dissous dans 750 parties d'eau chaude. On traite par l'hydrogène sulfuré pour précipiter l'étain et la solution est, après expulsion de l'hydrogène sulfuré, traitée par une solution aqueuse de cyanate. La semicarbazide obtenue peut servir comme agent de développement des papiers photographiques.

Procédé pour émulsions sensibles, par Elektro und photochemische Industrie Gesellschaft mit beschraenkter Haftüng in Bergen am Rhein et Mies Junior, rep. par Chassevent. — (Br. 324442. — 3 septembre. — 11 décembre 1902. — 1er avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'émulsions d'argent sensibles par l'emploi de l'alcool ou d'un produit équivalent.

Description. — Exemple : Faire gonfler 150 grammes de gélatine dans 2 500 parties d'eau, dissoudre par chauffage, ajouter 600 centimètres cubes d'une solution de 290 grammes de bromure de cadmium dans 1 500 centimètres cubes d'alcool, 600 centimètres cubes d'une solution de 220 grammes de nitrate d'argent dans 300 centimètres cubes d'eau et, enfin, 600 centimètres cubes d'alcool. On laisse mûrir le mélange, on refroidit rapidement en agitant vivement. Le gélatino-bromure d'argent se sépare alors à l'état d'une poudre sablonneuse fine et lourde, et complètement épurée par décantation, par filtration et par lavage on fait fondre ensuite en ajoutant les matières nécessaires et on emploie pour la coulée.

Emploi du trioxyméthylène en photographie, par Société des plaques et papiers photographiques, Lumière et ses fils, rep. par Rabilloud. — (Br. 324921. — 29 septembre. — 29 décembre 1902. — 14 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du trioxyméthylène et d'autres réducteurs pour la photographie.

Description. — Exemple : Eau, 100 parties; hydroquinone, 2 parties. Mélange contenant pour 1 000 grammes, trioxyméthylène, 3 grammes ; sulfite de sodium anhydre, 10 parties ; 2° *Virage, fixage.* Eau, 1 000 ; hyposulfite de sodium. 250 ; mélange à 50 $^0/_0$ de sulfate de sodium anhydre et trioxyméthylène, 2 grammes ; acétate de plomb, 2 ; chlorure d'or, 0,60 gr.

Emulsions photographiques, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 326468. — 19 novembre 1902. — 25 février. — 27 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de dérivés acétylés de la cellulose solubles dans l'alcool au lieu de gélatine et autres.

Description. — Exemple : Chlorure de magnésium, 3 grammes ; chlorure de nickel, 1,5 ; eau, 40 centimètres cubes ; alcool, 60 centimètres cubes ; verser le mélange dans 1 000 centimètres cubes d'une solution alcoolique à 2 $^0/_0$ d'acétylcellulose (br. 217007). On ajoute ensuite une solution de 20 grammes de nitrate d'argent dans 40 centimètres cubes d'eau additionnée de 60 centimètres cubes d'alcool, puis 10 grammes d'acide citrique dissous dans 40 centimètres cubes d'eau et 60 centimètres cubes d'alcool. Lorsque la masse est devenue complètement homogène on l'étend sur papier, plaques de verre, etc.

Nouvelle composition chimique pour préparer le papier ou son équivalent en vue de la photographie, par Bauer, rep. par Augier. — (Br. 327700. — 26 décembre 1902. — 4 avril. — 30 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un papier pour la photographie sur lequel le virage et l'impression se font en même temps.

Description. — Exemple : On fait plusieurs solutions : 1° A. Collodion (2,5 $^0/_0$ de fulmicoton), 175 grammes environ ; or fulminant préparé avec environ 6 centigrammes de chlorure d'or, 5 centigrammes d'ammoniaque à 26 $^0/_0$. Chlorure de lithium environ 20 centigrammes. 2° B. Nitrate d'argent, 2 grammes environ ; glycérine, 2,25 gr. ; alcool, 7,50 gr. ; 3° C. Verser B dans A et mélanger ; 4° D. Acide citrique, 0,9675 gr. dissous dans alcool, 3 grammes ; ajouter C et secouer ; 5° E. Ajouter à D 75 centigrammes d'huile de ricin dissoute dans 3 grammes d'alcool. On applique l'émulsion ci-dessus à la surface de l'objet séché à l'avance. Après exposition, on met l'épreuve 5 à 10 minutes dans une solution de chlorure de sodium (1 partie de chlorure dans 30 parties d'eau), ensuite dans une solution d'hyposulfite (1 partie d'hyposulfite, 15 parties d'eau) pendant 10 minutes et on lave.

Procédé de préparation de plaques sèches panchromatiques, par Miethe et Traube, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 327718. — 26 octobre 1902. — 4 avril. — 30 juin 1903.)

Objet du brevet. — Emploi dans la fabrication des plaques sèches panchromatiques comme sensibilisateur d'un colorant préparé avec l'iodoéthylate de quinoléine, de quinaldine ou ses homologues.

Procédé pour développer les plaques photographiques à la lumière, par Scheffer et Bocage (Holl.), rep. par Blétry. — (Br. 329477. — 17 février. — 30 mai. — 1er août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans un développement pouvant s'obtenir à la lumière naturelle ou artificielle.

Description. — 3 000 parties d'eau distillée, 120 parties de métabisulfure (?) de potassium, 240 parties de sulfure (?) de sodium, 5 parties de ferrocyanure de potassium, 7,3 p. d'acide citrique, 120 parties de carbonate de potassium, 60 parties de carbonate de sodium, 30 parties de potasse caustique à la chaux, 5 parties de bromure de potassium, 90 parties d'hydroquinone, 10 parties de résorcine, 25 parties de solution aqueuse concentrée d'acide sulfureux et 24 parties de phénolphtaléine dissoute dans l'alcool.

Procédé pour l'obtention de photographies en couleurs et d'impressions en couleurs photomécaniques, par Gürtner (Suisse), rep. par Chassevent. — (Br. 330962. — 6 avril. — 15 juillet, 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé d'obtention de photographies en plusieurs couleurs et d'impressions photomécaniques par la réunion d'épreuves monochromes, l'une bleue et l'autre jaune orange, et, d'après lequel on n'emploie aucun écran de couleurs pour produire le négatif pour l'épreuve partielle jaune orangé, tandis que, l'autre négatif s'impressionne derrière un écran rouge jaunâtre.

Procédé de sensibilisation de plaques photographiques, par Selle (All.), rep. par Chassevent. — (Br. 332876. — 8 juin. — 5 septembre. — 10 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire pénétrer le colorant pour plaques orthochromatiques dans une solution qui contient la matière colorante en solution acide ou alcaline dans laquelle le colorant se décolore, laisser pénétrer la solution, puis retremper dans une solution inverse alcaline ou acide de manière à régénérer le colorant.

Procédé de traitement des pellicules photographiques à base de coton-poudre permettant leur séparation des membranes avec pigments colorés auxquelles elles servent de support, par Société anonyme des plaques et papiers photographiques, Lumière et ses fils, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 333266. — 22 janvier. — 16 septembre. — 20 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire gonfler la pellicule au moyen d'un solvant qui ne la dissout pas et ensuite par simple traction enlever facilement la pellicule de son support.

Description. — Exemple : Un liquide formé de 50 parties d'alcool à 90°, éther, 50 parties, eau, 15 parties, gonfle la pellicule sans la dissoudre, et permet de la détacher facilement.

Procédé de fabrication de révélateurs photographiques à l'aide de sels alcalins du glycocolle ou de ses dérivés contenant un reste alcoolique à l'azote, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328093. — 24 septembre 1902. — 24 septembre. — 14 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Révélateur photographique composé de glycocolle de pyrogallol ou d'hydroquinone et de sulfite de soude en solution alcaline.

Description. — Exemple : Eau, 500 parties ; sulfite de soude cristallisé, 80 ; acide pyrogallique, 10 ou hydroquinone, 11. On ajoute à la solution, une solution aqueuse de 24 parties de glycocolle, 12 grammes de soude caustique, et, on fait 1 000 centimètres cubes.

Nouveau procédé permettant de développer les plaques et les papiers photographiques à la lumière sans utiliser la lanterne munie de verres colorés, par Société anonyme des plaques et papiers photographiques Lumière et fils, rep. par Rabilloud. — (Br. 334915. — 1er septembre 1903. — 6 novembre 1903. — 6 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger à une solution de sulfite de soude une substance telle que la solution dans l'eau du mélange donne un liquide convenablement coloré pour qu'il absorbe les radiations actiniques. Les picrates conviennent bien pour cela.

Description. — On prend, par exemple, 100 parties de sulfite anhydre et 50 grammes de picrate de magnésium.

Transformation des négatifs photographiques au bromure d'argent en archetypes, par Barucelli et Lévy (Italie), rep. par Tailfer. — (Br. 335352. — 7 septembre. — 26 novembre 1903. — 22 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer les négatifs préalablement développés sur un miroir métallique pendant leur exposition à la lumière.

Papier photographique à développement avec couches protectrices contre le voile soluble dans l'eau, par Société Chemische Fabrik auf Aktien gesellschaft vormals, E. Schering (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 335807. — 21 septembre. — 16 décembre 1903. — 15 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir les papiers photographiques d'une couche protectrice soluble telle que la dextrine, par exemple, en solution à 5 %.

Procédé d'impressions en couleurs, par Mac Lure (E. U. d'Amérique), rep. par Faber. — (Br. 335821. — 8 octobre. — 18 décembre 1903. — 15 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'on exécute un négatif photographique de l'objet à imprimer en couleurs et que toutes les parties du négatif non nécessaires pour la couleur sont recouvertes d'une couleur de recouvrement, et cela pour chacune des couleurs distinctes de l'image limitée ; une impression ou un report du négatif ainsi recouvert étant ensuite fait pour chaque couleur. La substance de recouvrement est après chaque impression enlevée en totalité ou en parties et les parties du négatif qui ne sont pas nécessaires à l'impression suivante sont recouvertes, la partie du négatif qui, dans l'image finie, doit apparaître en un ton uni ou plat est découpée et remplacée par un ton plat.

Nouveau procédé pour la sensibilisation optique d'émulsions photographiques à l'aide de colorants, par Société anonyme des produits Frédéric Bayer et Cie, rep par Thirion. — (Br. 336298. — 29 octobre 1903. — 11 janvier. — 4 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à émulsionner un des agents émulsionnant avec un épaississant comme la gélatine ou le collodion, etc., des sels d'argent sensibles à la lumière qui sont colorés d'abord sans emploi d'un substratum avec des colorants communiquant aux émulsions une sensibilité optique plus élevée à certains rayons du spectre, comme, par exemple, à l'orangé, au rouge, au jaune et au vert.

Description. — Exemple : On fait couler une solution aqueuse de nitrate d'argent (1 molécule) dans une solution aqueuse d'acide bromhydrique (1 molécule) en ayant soin d'agiter constamment. On obtient une solution de bromure d'argent à l'état pur et granuleux. On lave à fond, et on agite le bromure d'argent avec une solution d'érythrosine à un dix-millième pendant cinq minutes, et, on lave le sel rouge résultant jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore. Ce point atteint, on introduit le bromure d'argent ainsi traité dans une solution de gélatine à 4 %, on agite le mélange résultant pendant quelques heures à 40° environ, et lorsque l'émulsion est devenue homogène on l'étend de la manière connue sur du papier, des plaques de verre, du celluloïd, etc.

Procédé de préparation de papiers photographiques, par Hoffsummer (All.), rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 336863. — 21 novembre 1903. — 30 janvier. — 19 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une solution de Zapon, celluloïd dissous, dans le but d'empêcher les émulsions de pénétrer dans le papier, de supprimer des couches et de conserver la nature de la surface de base.

Procédé de fabrication de compositions chimiques éclairantes applicables à la photographie, par Krebs (All.), rep. par Armengaud aîné.

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer dans les compositions chimiques éclairantes non explosives et ne dégageant pas de fumée en brûlant, les oxydes et carbonates alcalino-terreux, soit totalement, soit partiellement par des silicates alcalins, alcalino-terreux ou d'autres silicates métalliques, tels que du verre pulvérisé, du silicate de potassium deshydraté, etc.

Description. — Exemple : 100 parties de magnésium ou d'aluminium ou 50 parties de chacun, 200 parties de nitrate alcalin ou alcalino-terreux, 10 parties de silicate alcalin ou alcalino-terreux ou métallique et 3 ou 5 parties de phosphore amorphe.

Procédé de fabrication de nouvelles matières colorantes cyanines pour sensibiliser les plaques photograhiques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 336780. — 1[er] mai 1903. — 2 mai 1904. — 4 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application des quinoléines et des quinaldines, substituées dans la position méta ou para par des restes alcoylés ou oxyalcoylés el les halogènes, dans la fabrication de nouvelles matières colorantes cyanines, en chauffant les alcoylates halogènes des dérivés de la quinoléine et de la quinaldine ou leur mélange, ou aussi les combinaisons avec les alcoylates halogènes de la quinoléine ou de la quinoldine avec les alcalis.

Description. — Exemple : 30 parties d'iodométhylate de la p-toluquinaldine (1 molécule) et 58 grammes d'iodométhylate de p-toluquinaldine (2 molécules) sont dissous dans 800 centimètres cubes d'alcool et la solution bouillante additionnée de 5 à 6 grammes de potasse. La matière colorante se forme au bout de quelques minutes, la solution rouge foncée est additionnée d'éther et la matière colorante précipitée est purifiée par recristallisation dans l'eau et l'alcool.

Poudre-éclair pour photographie, par Actiengesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 340459. — 15 février. — 13 mai. — 7 juillet 1904).

Objet du brevet. — Poudre composée de magnésium ou d'aluminium avec les nitrates des sels des métaux rares ou du nitrate de cérium pulvérisé et du magnésium en grains.

Description. — Exemple : 10 parties de nitrate de cérium bien pulvérisé sont mélangés avec 10 parties de magnésium en petits grains.

Mode d'éclairage antiactinique, par Houssin et Panajou, rep. par Dony. — (Br. 338876. — 18 juin 1903. — 18 juin. — 29 août 1904).

Objet du brevet. — Procédé relalif à un mode d'éclairage inactinique pour les travaux photographiques, qui donne sur la rétine, et pour l'éclairage des objets, l'impression de la lumière blanche mais de radiations inactiniques, obtenu par l'emploi simultané de deux lumières complémentaires qui sont le rouge et le vert.

Description. — Exemple : Une plaque de verre est recouverte de gélatine bichromatée, on l'expose à la lumière sous un papier perforé. Après exposition les parties perforées deviennent insolubles dans l'eau chaude, il reste une série de points couverts de gélatine. La plaque est plongée dans un bain rouge, lorsqu'elle est sèche elle est recouverte de nouveau avec de la gélatine chromée et après dessiccation on expose à la lumière après avoir pris la précaution de placer le côté gélatiné sur une surface noire. Les parties rouges empêchent l'action de la lumière et les autres parties sont insolubilisées. On lave à l'eau chaude la plaque, et, on trempe dans un bain de colorant vert, qui ne teint que les parties incolores. On a alors une plaque à fond vert avec des parties rouges. On recouvre finalement la plaque avec des verres ou une plaque jaune. On obtient avec ces verres à coloration moitié rouge et jaune, un éclairage sensiblement blanc.

Procédé d'obtention de photographies ayant l'aspect d'anciennes gravures sur cuivre ou sur bois, de dessins à la sépia etc., par van Meurs et Cie (Pays-Bas). — (Br. 347974. — 5 mars. — 28 mai. — 26 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que les épreuves positives ayant reçu une teinte entre le brun et le noir foncé dans des bains de virage appropriés, sont baignées dans une teinte de virage allant du jaune au brun, de sorte que le fond de l'épreuve prend une teinte allant du jaunâtre au brun et correspondant à celle des originaux.

Description. — Exemple : Selon que la teinte de traits doit être noire ou brune on fait virer l'épreuve positive dans un bain plus ou moins fort de platine qui est plutôt appelé à donner des traits foncés allant au brun ou au noir alors que le bain d'or donne des traits d'un brun plus clair. Après ce virage, on fixe à la manière ordinaire dans un bain d'hyposulfite de sodium, puis on traite les épreuves fixées dans un bain de virage qui donne la teinte jaune de sorte que, le fond de l'épreuve prend la teinte voulue, et que les traits de l'épreuve soient influencés. Les bains de virage peuvent s'obtenir en faisant bouillir une dissolution d'hyposulfite de sodium additionnée d'un sel de platine (le sulfate par exemple). Le précipité formé est filtré, on obtient une liqueur jaune.

Photographie en couleur, par Héro (Oléron, France). — (Br. 342037. — 12 avril. — 27 juin. — 25 août 1904).

Objet du brevet. — Procédé consistant à reproduire, sur papier sensible, par la photographie toutes les couleurs du spectre solaire au moyen d'une plaque préparée spécialement et de divers bains.

Description. — Exemple : Bains pour la plaque. — 50 grammes de gélatine, 5 grammes d'alun, 15 grammes de sulfate de fer, 10 grammes de bitume de Judée, 7 grammes de prussiate rouge de potassium, 6 grammes de prussiate jaune, 5 grammes de nitrate d'urane en solution ou en poudre, 5 grammes de paraffine, 10 grammes de gomme. On dissout dans un litre d'eau et on ajoute la gélatine.

Pour préparer la plaque, on prend une plaque sensible ordinaire, on la plonge dans la chambre noire dans le bain, on laisse 6 minutes, on retire et sèche.

Bain révélateur. — 1000 grammes d'eau, 30 grammes de sulfite anhydre de sodium, 5 grammes de diamidophénol.

Bain fixateur. — 1000 grammes d'eau, 200 grammes d'hyposulfite de sodium.

La photographie est prise sur papier sensible, qui est d'abord trempé dans ces bains, puis on fixe les couleurs.

On prend 1000 grammes d'eau chaude, 200 d'hyposulfite de sodium, 34 grammes d'alun, 5 grammes d'acétate de plomb. On dissout 1 gramme de chlorure d'or dans 100 centimètres cubes d'eau, on mélange 30 grammes de cette solution à 100 grammes de la précédente, on trempe la photographie, on l'y laisse 10 minutes, et, on lave, enfin on l'introduit dans un bain formé de 1000 grammes d'eau,

5 grammes de sulfate de baryum, 7 grammes de sulfate de fer, 2 grammes de paraffine, 7 grammes de bitume de Judée, 5 grammes de prussiate rouge, 10 grammes de prussiate jaune 10 grammes de gomme.

Perfectionnements dans la production de photographies sur toile ou autres tissus ou substances, par Fulton et Gillard (Angleterre), rep. par Thiron. — (Br. 342828. — 5 avril. — 5 juillet. — 3 septembre 1904).

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des photographies sur toile ou autres tissus, si le tissu n'est pas assez rigide ni transparent on le recouvre d'une mince couche de cellulose puis ou sensibilise etc.

Description. — Exemple : L'émulsion est faite avec gélatine 11,340 gr., chlorure d'ammonium, 1,166 gr., sel de la Rochelle, 3,240 gr., nitrate d'argent cristallisé, 4,860 gr., alcool 7,776, gr., eau 155,520 gr.

On enduit le tissu avec cette émulsion, on peut fixer l'émulsion sur le revers du tissu et ce dernier est sensibilisé en le brossant ou l'épongeant à sec avec : Chlorure d'ammonium 0,195 gr., eau 31,103 gr., blanc d'œuf battu, 1,944 gr., sel de la Rochelle 0,648 gr. Quand le tissu est sec, le même côté non enduit, est épongé ou brossé avec une solution de nitrate d'argent 4,536 gr. dans 31,103 gr. d'eau. Le tissu est recouvert de cette émulsion puis exposé dans un châssis de manière à obtenir une image très intense ou on développe avec acide acétique glacial 4, acide gallique 6. acétate de sodium 20, solution de nitrate de plomb à 6 °/₀ 15, eau 1000 Le tissu doit être employé pour une exposition très courte suivie de développement. On enduit quelquefois les deux côtés de gélatine bromurée (Demande de brevet déposée en Angleterre le 16 mai 1903.)

Procédé pour la préparation de caséine émulsionnante et d'émulsion à base de caséine, par Protalbin Werke Actiengesellschaft (Autriche), rep. par Frey. — (Br. 343263. — 18 mai. — 1er août. — 29 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'une caséine capable de produire une émulsion photographique.

Description. — Exemple : Mélanger 50 grammes de caséine ordinaire, 500 centimètres cubes de solution normale de soude à 12°C agiter, pour que la dissolution soit complète, filtrer le mélange, combiner le produit filtré avec de l'acide acétique concentré. On laisse le précipité ainsi obtenu à 12° en contact avec l'acide pendant plusieurs heures. On sépare le précipité, on le lave, on le laisse dans l'eau jusqu'à solubilité dans une solution acétique d'acide citrique, puis on turbine, on sèche. Pour faire une émulsion, on dissout 100 grammes de cette caséine dans un litre d'une solution alcoolique ou hydratée, acide ou alcaline, suivant le papier à imprégner puis on ajoute 7 grammes de chlorure et une quantité d'argent calculée d'après la proportion de chlorure d'alcool ou d'alcali, et on laisse plusieurs heures l'émulsion macérer.

Procédé pour colorer les images argentiques, par Gros (All.), repr. par Chassevent. — (Br. 344008. — 31 mai. — 28 septembre 1904.) (Demande de brevet déposée en Allemagne le 9 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de donner par un traitement très simple avec images argentiques de toute nature et de toute provenance de colorations non obtenues jusqu'à ce jour.

Description. — On passe successivement les images dans les bains suivants.

Bains I Solution A. — 3 centimètres cubes de solution de bromure de potassium à 10 °/₀, 2 centimètres cubes de solution d'acide citrique à 10 °/₀, 3 centimètres cubes de solution manganique.

Solution B. — 20 centimètres cubes de solution de ferrocyanure de potassium à 2 °/₀, 80 centimètres cubes d'eau.

Solution mauganique. — 150 grammes de tartrate de sodium, 25 grammes de sulfate de manganèse, 100 grammes de lessive de soude normale, 100 gramme de solution de permanganate de potassium à 4 °/₀.

Passer en bain I pour enlever l'argent, puis laver et passer en bain II fait avec 90 centimètres cubes de solution de ferrocyanure de potassium à 2 °/₀ et 10 centimètres cubes de lessive de soude normale, coloration brune, on lave et on peut donner aux images par les procédés ordinaires les colorations voulues, par exemple avec le chlorhydrate d'aniline.

Couche sensible pour papiers photographiques et son procédé de fabrication, par Hauser, repr. par Picard. — (Br. 342206. — 25 juillet. — 5 octobre. — 24 novembre 1904).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation d'une couche sensible pour épreuves photographiques donnant des tons noirs ou se rapprochant du noir et consistant à incorporer au sel soluble d'argent un sel insoluble de zinc par exemple de l'oxyde de zinc.

Procédé pour développer les plaques photographiques à la lumière du jour, par Ludwig, repr. par Duvinage. — (Br. 318193. — 29 janvier. — 18 juin. — 9 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les plaques, avant leur développement, dans des solutions de matières colorantes qui interceptent les rayons actiniques, telles sont la crocéine B ou autres analogues.

Procédé de fabrication de pellicules en gélatine, par Freelands, rep. par Duvinage. — (Br. 319547. — 13 mars. 25 juillet. — 14 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'on chauffe la gélatine à 75° C environ puis additionne de 2 °/₀ d'alun, 4 °/₀ de glycérine, et 3,5 °/₀ de formaline.

Produit nouveau pour la fabrication de plaques et de films photographiques, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 320694. — 26 avril. — 28 août. — 17 décembre 1902).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de plaques photographiques durables et sensibles à la lu-

mière qui révèlent l'image par la seule action d'une solution alcaline ou même de l'eau seule, consistant à enduire le côté non sensible à la lumière des plaques ou films de révélateurs photographiques avec ou sans addition d'agents de conservation.

Description. — Exemple : Diluer 0,10 gr. de gélatine, 2 grammes d'amidon, 12 grammes de sulfite de sodium dans 50 centimètres cubes d'eau ajouter 0,02 d'éosine. On enduit la plaque ou film du côté non sensible.

CUIRS ET PEAUX. — MÉGISSERIE. — CORROIERIE. — TANNERIE

Perfectionnements au traitement des peaux, par Felton Junior (Etats-Unis d'Amérique). — (Br. 329656. — 23 février. — 6 juin. — 4 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans le traitement des peaux après qu'elles ont été traitées à la chaux et que le poil a été enlevé par un bain de sulfure de sodium par une solution d'hyposulfite.

Description. — Exemple : Le bain de sulfure de sodium se compose de 40 kilogrammes de sulfure et 680 litres d'eau pour 270 kilogrammes de peaux. La liqueur d'hyposulfite de sodium est faite avec : hyposulfite 40 grammes, eau 1000 grammes. Après le traitement à l'hyposulfite de sodium on passe dans un bain contenant 95 kilogrammes de chaux, 2 kilogrammes de réalgar et une quantité suffisante pour faire une pâte liquide.

Procédé de fabrication du cuir au moyen de matières colorantes, Zacharias (Grèce). — (Br. 329708. — 21 février. — 6 juin. — 4 août 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que le tannage s'opère par pénétration de matière colorantes colloïdales telles que le bleu de Prusse, l'oxyde zinc colloïdes, entres les fibres épidermiques avec emploi de matières colorantes à l'aniline (fuchsine, brun de Bismarck, violet de méthyle, tartrazine) de laques colorées (laque carminée, laque à l'algarine, ou au bleu de Prusse) ou pour obtenir des cuirs blancs des combinaisons du zinc.

Procédé de fabrication de nouveaux produits destinés à remplir le cuir, les peaux brutes, l'ivoire et d'autres matières, par Marter, Hanburg, Gardner rep. par Chassevent. — (Br. 329916. — 28 février. — 11 juin. — 6 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ramollir des menus fragments de cuir et de peau par la vapeur ou l'eau bouillante jusqu'à ce que l'on obtienne une masse pâteuse et gélatineuse que l'on comprime ensuite, la friabilité de la matière étant obtenue par addition dans l'eau d'une solution faite avec 900 grammes d'alun, 900 grammes de sel marin et 4,500 l. d'eau. Le cuir ayant été traité auparavant par une solution de gomme laque, 9 kilogrammes de cuir sont traités par 1,820 kil. de gomme laque en solution lorsqu'on veut obtenir un produit imperméable ou bien on ajoute du liège 20 $^0/_0$ pour obtenir des produits flottants.

Procédé de traitement du cuir, par Magnier, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 321239. — 16 avril. — 22 juillet. — 2 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement du cuir pour le rendre imperméable et plus durable et plus flexible.

Description. — On prend : benzine 85 parties (?), benzol 10 parties (?), naphte 3 parties, pétrole raffiné 5 parties, on trempe le cuir à froid 10 à 30 minutes puis, on trempe dans : caoutchouc du para 20 parties, benzine 80 parties, benzol 10 parties, naphte 2 parties, colle de poisson 4 drachmes. Quand le cuir est trempé on laisse égoutter et sécher. On frotte alors la peau à l'aide d'une brosse dure avec un mélange formé de benzine 15 parties, benzol 20 parties, naphte 1 partie, pétrole raffiné 1 partie.

Procédé de teinture des peaux pour la ganterie et autres emplois, par Sorel, rep. par Bonnicart. — (Br. 341450. — 19 mai. — 10 juin. — 8 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les peaux dans un bain de chrome et à les y soumettre à une agitation continue jusqu'à ce que le bain de teinture les ait transpercés de part en part de sorte qu'en les arrachant ou les coupant on n'aperçoive aucune différence entre leur intérieur et leur surface.

Perfectionnements aux procédés de tannage végétal rapide, par Berthou, rep. par Germain. (Br. 342100. — 25 avril. — 11 juillet. — 12 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant notamment à plonger les peaux immédiatement après le travail de rivière et avant tout contact avec le tanin dans un bain dit : bain de chlorurage composé comme il suit :

Description. — Eau 100 litres, acide chlorhydrique 2 kilogrammes, sel marin 18 kilogrammes, on laisse tremper trois à quatre jours à la température de 10 à 15°C. puis les peaux ou cuirs sont travaillés au foulon fraîchement préparé de 30 parties de matières tannantes naturelles (Ecorce de chêne moulue, bois de québracho, etc.) et 100 parties d'eau. La température de la masse doit atteindre 20 à 25°C. On porte ensuite les peaux dans des cuves à double fond, chauffées au serpentin entre 15-30°C. et chargées de bains vieux et colorés de plus en plus, riches en matières tannantes.

Produit remplaçant le cuir, par Karle (Allemagne), rep. par Rollin. — (Br. 342622. — 25 avril. — 12 juillet. — 13 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un cuir artificiel consistant à imprégner du coton brut additionné au besoin d'autres fibres végétales ou animales de matières spéciales, puis séché, vulcanisé, colorié et apprêté.

Description. — Pour cela, on fait gonfler de la gomme dans de l'eau chaude ou dans la vapeur, puis

on la passe au laminoir et on fait dissoudre dans la benzine (?). On ajoute à la masse pour 100 kilogrammes de gomme, 10 kilogrammes de soufre, 15 kilogrammes de gutta et 25 kilogrammes d'huile de navette et c'est dans ce mélange maintenu à la température convenable que l'on fait passer la matière fibreuse.

Procédé de fixation de matières colorantes végétales tannantes ou non et de matières minérales applicables aux industries des peaux et des cuirs, par Carmichael, rep. par Fayollet. — (Br. 342762. — 30 avril. — 18 juillet. — 16 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire absorber une caséine par une peau ou un cuir gonflé, cette caséine fixe le tanin et les matières végétales en formant un tannate de caséine.

Description. — On peut faire gonfler la caséine dans un bain de savon neutre : 20 parties de savon pour 100 parties de caséine, ou dans la glycérine : 100 parties de caséine pour 10 parties de glycérine, ou enfin dans l'acide lactique 50 parties de caséine, 1 partie d'acide lactique et 10 parties d'eau. Il faut pour 100 kilogrammes de charge végétale sèche ou de matières extractives, 20 kilogrammes de caséine sèche. On peut avec ce moyen, charger les cuirs de matières minérales, kaolin, sulfate de baryum, on emploie pour 100 parties de charge, 6 parties de caséine. On peut dans la mégisserie remplacer le jaune d'œuf par un mélange fait avec caséine en poudre 13 kilogrammes, savon sec 6 kilogrammes, suintine 9, huile minérale 9, huile résine blonde 9, eau tiède 58.

Cuir artificiel et son procédé de fabrication, par Granjon et Beschet, rep. par Boramé et Julien. — (Br. 343704. — 4 juin. — 12 août. — 13 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Cuir artificiel fabriqué avec une ou plusieurs feuilles de carton enduites d'un mélange d'asphalte de bitume, de Judée, de goudron, ou de brai passées à l'étuve, puis au laminoir, etc.

Procédé pour le nettoyage et la coloration du cuir des peaux et autres matières analogues, par Kjeldsen (Danemark), rep. par Matray. — (Br. 348931. — 3 juin. — 20 août. — 19 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Produit composé de benzine tenant en solution de l'acide stéarique 3 à 6 parties $^0/_0$ que l'on additionne d'un alcali fixe ou que l'on traite par l'ammoniaque gazeuse de manière à obtenir une matière crémeuse que l'on peut additionner de substances blanches inertes, telles que le sulfate de baryum, le talc etc. ou d'un colorant.

Procédé pour le traitement des peaux ou des cuirs bruts ou partiellement travaillés, par Southworth (Angleterre), rep. par Matray. — (Br. 341441. — 29 juin. — 5 septembre. — 4 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de rendre les peaux flexibles durables et imperméables et consistant à tremper les peaux préalablement nettoyées dans de l'eau contenant une petite quantité de sulfate de fer, puis, après égouttage dans un bain de glycérine et d'une solution contenant 1 partie d'acétate d'alumine pour 4 ou 8 parties d'eau, à laisser sécher partiellement et à imprégner la surface d'un mélange d'alcool et d'huile de ricin et enfin à y faire éventuellement pénétrer un mélange d'huile, de cire ou de gomme laque auquel on peut ajouter du caoutchouc.

Cuir factice et procédé pour le fabriquer, par Piesbergen, rep. par Becker. — (Br. 344787. — 13 juillet. — 15 septembre. — 12 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer à chaud un mélange intime d'albumine animale, de glycérine, d'huiles grasses, de caoutchouc dissous et de matières destinées à donner du corps au composé, à étendre ce mélange en couche uniforme et à envelopper ses deux faces de pellicules de collodion, cela avant que le composé soit refroidi et pendant qu'il conserve encore une certaine plasticité et à soumettre le produit à une douce pression de façon à faire adhérer la pellicule de collodion très intimement à la couche de gélatine.

Procédé de tannage des peaux, par Alilaire, rep. par Blum. — (Br. 345162. — 21 juillet. — 26 septembre. — 19 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de tannage consistant à soumettre les peaux, soit à l'action directe de la tourbe, soit à celle des liquides extraits de la tourbe.

Procédé de fabrication d'une colle gélatineuse spéciale dont l'emploi remplacerait avantageusement l'usage des colles gélatines employées généralement, par Vierne et Kowachiche. — (Br. 339098. — 14 octobre 1903. — 14 novembre 1903. — 9 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer dans le bouillon maintenu chaud, une certaine quantité d'oxyde de zinc variant de 1 à 2 $^0/_0$, agiter, passer au tamis et couler dans des formes.

PAPETERIE

Nouveau procédé pour le collage et la retenue de charge dans le papier, par Guillet de la Bresse, rep. par Chesnault. —(Br. 328734. — 23 janvier. — 9 mai. — 18 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Emploi des silicates de soude ou de potasse que l'on mêle à la pâte au moment même du collage et proportionnellement à la quantité de matières minérales contenues dans la pâte.

Procédé de fabrication de papier se teignant plus facilement et dont la couleur est plus résistante, par Dreher (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 328854. — 27 janvier. — 12 mai. — 21 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la pâte à papier ou le papier fini par l'acide titanique, ou ses sels qu'on peut ajouter comme substances collantes à la pâte.

Description. — Ainsi, par exemple, on traite 100 parties de papier en pâte dans un moulin à cylindre avec 6 parties de résine. On saponifie avec une solution alcaline de 1,5 kil. de soude calcinée, en ajoutant à cette solution 30 grammes de pâte de noir d'alizarine, ensuite, on additionne d'une solution saturée diluée à l'eau d'acide titanique dans l'acide sulfurique jusqu'à ce toute la résine soit précipitée ou que le liquide ait une faible réaction acide au papier tournesol. On obtient un papier entièrement noir dont la teinte résiste aux alcalis, aux acides, à l'air et à la lumière.

Procédé de charge et de fixation de la charge dans la pâte à papier au moyen de solutions neutres de caséine, par Carmichael, rep. par Fayollet. — (Br. 329107. — 5 février. — 19 mai. — 25 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de charge du papier consistant à faire gonfler de la caséine au moyen d'une solution neutre de savon et à ajouter des matières inertes.

Description. — *Exemple* : Dans un appareil triturateur on introduit 12 kilogrammes de caséine sèche en poudre ou une proportion équivalente de caséine hydratée, puis on ajoute 100 litres d'eau froide ou tiède, et enfin, 2 kilogrammes de savon bien neutre, sans excès d'alcali. Enfin, on incorpore des matières inertes sachant que 6 parties de caséine fixent 100 parties de matières inertes. On mélange si on veut traiter sur papiers souples, on introduit dans le mélange 3 à 5 % d'huile minérale ou de sulfoléates neutres, et, on incorpore le mélange à la pâte à papier.

Procédé de fabrication de cartons incombustibles, par Société Schneider et Demole (Suisse) rep. par Bert. — (Br. 336436. — 21 octobre 1903. — 15 janvier. — 8 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer des scories basiques granulées des hauts-fourneaux avec addition de chaux caustique pulvérisée comme matière inerte dans le but d'obtenir après pression hydraulique, une masse ignifuge et imperméable qui peut-être imprégnée et teinte.

Procédé de fabrication de papier d'immersion, par Von Schmoedel (Allemagne), rep. par Chassevent. — (Br. 342205. — .)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au papier fini ou dans une phase quelconque de sa fabrication une solution de glucosides solubles dans l'eau tels que l'esculine ou la saponine etc., dans le but de rendre le papier propre à la réception des couleurs, encres d'imprimerie, et d'augmenter en même temps la souplesse et l'hémogénéité du papier.

Description. — Pour mettre en pratique ce procédé on trempe le papier à traiter dans une solution aqueuse contenant une proportion de glucoside égale à 5 %.

CÉRAMIQUE. — VERRERIE

Procédé pour l'obtention de verre mural ou de plaques de revêtement en verre et son procédé d'application, par Coffignon et Blondeau, rep. par Picard. — (Br. 319956. — 26 mars. — 5 août. — 27 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un produit composé de carbonate de calcium, d'oxyde de zinc, de silicate de sodium.

Description. — *Exemple* : Avec du marbre pulvérisé et granulé. de 1,220 de densité, on prend : oxyde de zinc léger 1,50 gr., silicate de sodium ou de potassium, à 30°B. 34 grammes, marbre 65 grammes. Avec carbonate de chaux, léger de densité de 1,250, on prend : carbonate de chaux 25 grammes, oxyde de zinc 2 grammes, silicate à 30°B. 73 grammes. Avec le carbonate naturel blanc de Meudon ou d'Espagne, de 1,680 de densité, on prend : carbonate 60 grammes, oxyde de zinc 1,75 gr., silicate 40 grammes.

Composition propre à la production d'objets coulés et moulés et son procédé de fabrication, par Brown, rep. par Brandon. — (Br 320141. — 2 avril. — 11 août. — 2 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Produit composé de sable, ciment, soufre, noir de fumée.

Description. — On prend : sable 60 %, ciment 10 %, soufre 20 %, matière colorante 5 %, noir de fumée 5 %. Chauffer le sable à 260° environ et ajouter le ciment et le soufre, puis porter à 400°, ajouter le noir de fumée, refroidir à 150°C. et l'on coule la substance.

Procédé de fabrication de vitrages et vases en verre, porcelaine ou autres matières céramiques, par Ston, rep. par Thirion. — (Br. 321733. — 4 juin. — 17 septembre 1901. — 17 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à garnir les vitrages et autres objets de fils métalliques reliés intimement avec la matière employée de telle sorte que tous les objets tiennent parfaitement ensemble.

Description. — Pour préparer des nitrages, on opère de la façon suivante : 10 parties d'un fondant quelconque (borax par exemple), 30 parties d'eau, 10 parties d'oxyde d'un métal quelconque, 40 parties de métaux précieux en poudre, 10 parties de silicate de potassium. On garnit le vitrage de filaments avec ce mélange et on l'expose ensuite à l'action du feu, le mélange fond et s'unit intimement au verre. Après refroidissement on plonge le vitrage dans un bain galvanique, dans lequel un métal quelconque se précipite sur toutes les parties imprégnées du mélange.

Pâtes céramiques dites « néo-cérames », par Debert, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 322097. — 14 juin. — 26 septembre 1901. — 27 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Nouvelles pâtes céramiques composées de sulfate de calcium, de carbonate calcaire, de carbonate magnésien et d'alun.

Description. — On prend : sulfate de calcium 50 %, carbonate de calcium 15 %, carbonate de magnésium 15 %, alun 30 %. On mélange intimement, on imbibe d'eau et l'on triture la pâte, puis on presse dans des moules.

Procédé pour la fabrication de la porcelaine, par Ritzmann, Franzek et Weigl, rep. par Nauhardt. — (Br 323081. — 16 juillet. — 28 octobre 1901. — 23 février 1902.)

Objet du brevet. — Emploi du kaolin et des schistes siliceux ou ardoises pour la fabrication de la porcelaine.

Description. — On peut préparer la masse de porcelaine avec parties égales de kaolin de Saxe et de schiste siliceux ou ardoise réduite en poudre. La porcelaine est vernie avec un vernis composé de quartz 38 parties, feldspath 20 parties, kaolin 17 parties, marbre 9 parties, pâte à porcelaine 16 parties. On peut également le préparer avec addition d'ardoise siliceuse.

Procédé de fabrication de produits céramiques de tous genres conservant leur volume invariable sous l'action du feu, par Bœhringer et Sœhne, rep par Chassevent. — (Br. 323088. — 16 juillet. — 28 octobre 1901. — 23 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du corindon naturel ou artificiel pour la fabrication de produits céramiques en tous genres.

Description. — Passer au tamis à 60 mailles par centimètre carré, 64 parties de corindon granulé que l'on mélange intimement à l'eau, puis avec 27 parties en poids d'argile additionnées de 9 parties de corindon, après mélange on moule sèche et cuit. Pour diaphragmes électrolytiques, on emploie 1 partie de corindon et 1 partie de kaolin lavé.

Procédé de fabrication de verre opaque, par Rickmann et Rappe, rep. par Sturm. — (Br. 324227. — 3 juillet. — 8 décembre 1901. — 26 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre l'acide antimonique ou ses combinaisons avec le mélange brut formant la glaçure ou le verre.

Perfectionnements apportés à la fabrication de briques réfractaires ou autres produits semblables, par The Carborandum Company, rep. par Assi. — (Br. 324276. — 4 septembre. — 8 décembre 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mouler des briques avec du carborandum amorphe, chauffer ensuite au four électrique à température élevée de manière à transformer le carborandum amorphe en carborandum cristallisé.

Perfectionnements aux matières réfractaires basiques, par The Basic Buck Company C° Limited, rep. par Frey. — (Br. 324295. — 8 septembre. — 9 décembre 1901. — 27 mars 1902)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du ciment de Portland avec 5 à 10 grammes de goudron ou de résidus de goudron pour obtenir des pierres réfractaires résistant à une température de 3000° C.

Procédé de fabrication de verre par l'arc électrique, par Becker, rep. par Nauhardt. — (Br. 327901. — 31 décembre 1902. — 20 avril. — 6 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du verre par la fusion électrique du mélange, soit par l'arc électrique, soit par des résistances chauffées, par exemple, sous forme de platine, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on additionne d'eau la composition de verre qu'on forme aux dimensions déterminées et qu'on la laisse durcir à une température de 50° C.

Perfectionnements dans la fabrication des produits céramiques et dans la préparation des argiles composés siliceux et minéraux terreux pour la fabrication de ces produits, par The Acheson Company (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Thierry. — (Br. 329719. — 27 février. — 10 juin. — 6 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner avant la cuisson, les argiles, composés siliceux et minéraux pour la fabrication des produits céramiques d'agents dits modificateurs destinés à augmenter leur plasticité et leur solidité tels sont les matières tanniques.

Description. — On ajoute à du kaolin 1/2 °/₀ d'acide gallotannique avec suffisamment d'eau pour couvrir la masse en la laissant 24 heures ou bien 2 °/₀ de cachou en laissant la masse deux mois dans l'eau.

Produit réfractaire sans cuisson pour les fours et appareils métallurgiques en général, par Estève, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 329802. — 27 février. — 10 juin 1903.)

Objet du brevet. — Produit composé de terre glaise, plombagine, cendres de charbon, sulfate de fer ou de cuivre, oxyde de fer.

Description. — On mélange terre glaise, 10 kilogrammes, plombagine, 50 kilogrammes cendres de houille de charbon de bois ou autres, 20 kilogrammes sulfate de fer ou de cuivre, 4 sesquioxyde de fer tel que l'hématite 16 kilogrammes. On fait des plaques qu'on laisse sécher à l'air libre.

Procédé pour revêtir d'un enduit protecteur contre les efflorescences et contre les effets de l'enfumage les briques sortant de la presse à mouler en bandes, par Perkrewicz (All.), rep. par Chassevent. — (Br. 330655. — 27 mars. — 4 juillet. — 24 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire les briques d'une solution de colle forte additionnée de farine.

Description. — L'enduit est composé de 11 kilogrammes de farine, 11 kilogrammes de colle forte, 180 à 200 kilogrammes d'eau.

Procédé de revêtement et de décoration artistique sur faïence, porcelaine, grés, briques, tuiles, terres cuites, verres, métaux, etc., par Société Walter et Gabriel. — (Br. 332008. — 12 mai. — 13 août. — 13 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une couverte de verre dans la composition de laquelle on fait entrer du mica blanc et de l'amiante, etc.

Description. — La couverte est constituée par verre pilé 1 000 parties d'oxyde de plomb ou carbonate de plomb, etc., 1 000 parties mica blanc ou amiante 400 parties.

Nouveau procédé de fabrication de produits céramiques armés, par Damette, rep. par Lavoix et Moser. — (Br. 332400. — 26 mai. — 24 août. — 27 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à prendre des toiles métalliques coupées à des dimensions déterminées par l'emploi qu'on doit faire à les tremper dans une pâte fusible composée de kaolin, de silice, d'acide borique et de sels alcalins, à faire sécher à 40°C la plaque ainsi obtenue à porter celle-ci au four d'émailleur en la soumettant pendant 4 à 5 minutes à 900° C à enduire une des faces ou les deux faces avec une pâte céramique analogue à la première, mais un peu moins fusible à sécher à 40° C, puis soumettre pendant 5 minutes à 1000° C, ensuite décorer et émailler sur les faces ainsi préparées avec des émaux formés de silicates multiples fondant à moins de 1000° C ayant un coefficient de dilatation semblable à celui de la pâte sur laquelle on les applique, cuire pendant 5 minutes au four d'émailleur et laisser refroidir.

Procédé de fabrication du verre à glace en feuilles, par Plate glass Company (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Assi. — (Br. 333888. — 27 juillet. — 3 octobre. — 5 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à envoyer à travers le verre un courant électrique allant de la table sur laquelle est placé le verre et le rouleau qui sert de laminoir, et à provoquer la fusion des diverses parties du verre qui sont successivement soumises à cette action, tandis que le rouleau se déplace sur la table.

Composition pour produits céramiques, par Robin, rep. par Blétry. — (Br. 334490. — 7 août. — 23 octobre. — 22 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'une nouvelle composition pour produits céramiques, qui se distingue par un rapport très élevé entre le poids du silice et de l'alumine qu'elle renferme et conséquemment par la grande légèreté des produits céramiques qu'elle permet d'obtenir.

Description. — *Exemple :* Silice 69 parties d'alumine, 11,5 d'oxyde de fer, 1,5 de chaux, 4,5 de magnésie, 1,5 d'eau, acide carbonique et matières organiques.

Procédé pour la fabrication de produits excessivement réfractaires, par Bach. — (Br. 336518. — 10 novembre 1903. — 18 janvier. — 11 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de produits réfractaires avec du minerai chromé consistant à débarrasser le minerai chromé, par lavage ou d'une autre manière des mélanges facilement fusibles et à les pulvériser et les mélanger intimement avec de la farine réfractaire à laquelle on a ajouté, pour augmenter le point de fusion et la force liante de l'hydrate d'alumine et à cuire. Il convient d'ajouter au mélange une proportion de matières riches en carbone, résine, sucre, houille pour produire lors de la cuisson du moins une réduction du minerai chromé en ferro-chromo qui complète la cohésion des parcelles du minéral chromé.

Nouveau procédé de fabrication de plaques ou panneaux céramiques, par Société Neokeramos, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 339389. — 6 janvier. — 26 avril. — 8 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la fabrication de plaques céramiques qui, tout en utilisant des pâtes maigres, présentent une rigidité convenable. Ce nouveau procédé consiste essentiellement à mélanger intimement à la pâte céramique non cuite, généralement de la silice, de la chaux, de la potasse de l'alumine et de l'amiante à l'état de fibres non tissées. L'amiante étant un silicate de chaux et de magnésie n'apporte comme élément chimique nouveau que la magnésie, et comme les sels de magnésie cuissent blanc, l'amiante ne peut donner la teinte nouvelle aux produits, mais, au point de vue physique, les fibres d'amiante donnent du corps et du liant à la pâte qui, par elle-même est friable et rendent cette pâte convenablement souple pour qu'elle puisse être, sans aucun inconvénient, découpée à l'emporte-pièce, opération reconnue impossible en céramique jusqu'à ce jour.

Pâte à imprimer pour procédés d'impression céramique pour sous-glaçure, par Marzin (All.), rep. par Blétry. — (Br. 3399197. — 26 janvier. — 29 avril. — 22 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'emploi d'une pâte à imprimer qui est exempte de toute addition de graisse d'huile et qui, en outre, des couleurs connues de sous-glaçure ne contient que des agglutinants solubles dans l'eau et de la soude

Description. — *Exemple* : On fait cuire des couleurs de sous-glaçure, telles que le bleu de cobalt sous forme de poudre avec un mélange d'extrait d'aloès de sirop et de glycérine en ajoutant de la soude pulvérisée jusqu'à ce que l'on obtienne, par chauffage, une pâte.

On recouvre de cette pâte le métal gravé qui porte le dessin de la manière connue, après quoi, on tire les épreuves ordinaires sur papier de soie. On dispose, par exemple, le papier sur une assiette et, on y passe un pinceau humide. L'eau traverse le papier de soie et dissout la soude qui, à son tour, décompose les agglutinants et les refoule dans l'intérieure de la pièce cuite.

Procédé de préparation d'une pâte de porcelaine ou de faïence pour le coulage, par Weber (All.), rep. par Chassevent. — (Br 340664. — 21 février. — 18 mai. — 13 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé relatif à la préparation de pâtes céramiques, susceptibles d'être coulées, au moyen d'argiles plastiques, par addition de carbonate de sodium, lessive de soude, ammoniaque, potasse, verre, soluble, mélasse, savon, etc., et consistant à ajouter à la pâte comme dégraissant entre l'argile réfractaire à grains fins, des argiles réfractaires d'une grosseur de grains pouvant atteindre 10 millimètres auxquelles on peut substituer aussi en tout ou en partie du quartz, du graphite, de l'émeri du corindon, etc.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl et Thabuis

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. Wahl.

1. — PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Préparation d'acide 2,6-tétrazophénol-4-sulfonique, par les Farbwerke, de Hœchst.— (D. R. P. 148085. — 3 mars 1903).

On obtient cet acide en tétrazotant l'acide 2,6-diamidoalkylphénol-4-sulfonique et en laissant ses solutions en contact avec des acides pendant quelque temps à une température modérée. Par ce traitement, on remplace le groupe OCH^3 par le groupement phénolique. La solution ainsi obtenue sert à la préparation de colorants azoïques :

OCH^3 ; AzH^2 — ⬡ — AzH^2 ; SO^3H

Préparation d'acides diphénylaminedicarboniques, par les Farbwerke, de Hœchst.— (D. R. P. 148179. — 19 décembre 1902.)

On traite la quantité équimoléculaire des sels alcalins de l'acide o-chlorobenzoïque par un acide amidobenzoïque en solution aqueuse et en présence de cuivre ou de sels de cuivre. La réaction est la suivante :

$$C_6H_4(COOH)(Cl) + AzH^2 - C_6H_4 - COOH = HCl + (COOH)C_6H_4 - AzH - C_6H_4 - COOH$$

Préparation de dérivés des éthers amidocarboxylés et des acides benzènesulfoniques, par Edouard Ritsert, à Francfort. — (D. R. P. 15070. — 24 avril 1903.)

On a décrit dans un brevet antérieur les sels des acides phénolsulfoniques avec les éthers des acides p-amidocarboxylés. Ces éthers donnent aussi des sels avec les acides benzènesulfoniques, p-toluènesulfoniques et ces sels sont solubles et de faible acidité ; ils sont employés en thérapeutique. Pour les préparer, on fait agir soit les produits eux-mêmes, soit leurs sels les uns sur les autres.

Préparation d'éther phénylique o-carboxylé, par l'Aktiengesellschafft, de Berlin. — (D. R. P. 150323. — 18 juin 1903.)

L'éther phénylique orthocarboxylé

$$C_6H_5 - O - C_6H_4(COOH)$$

s'obtient en chauffant l'acide o-chlorobenzoïque avec le phénol avec addition de cuivre ou de sels de cuivre. Cet éther doit servir à la préparation de matières colorantes.

Préparation d'acide amidophénolsulfonique OH. AzH². SO³H. 1,4,5, par Kalle et Cie.— (D. R. P. 150982. — 15 mai 1900.)

On traite l'acide nitroacétylmétanilique par les alcalis ou les carbonates alcalins aqueux à des températures supérieures à 100° en tube scellé et sépare la nitrorésorcine qui se forme en même temps. L'acide nitrophénolsulfonique obtenu est réduit et l'acide amidophénolsulfonique qui en résulte doit servir à la préparation de colorants sulfurés.

Préparation des sels des acides sulfoniques du benzène et de ses homologues, par Hugo Weil, à Bâle. — (D. R. P. 151134. — 16 septembre 1902.)

On fait agir sur les dérivés nitrés correspondants en milieu aqueux des bisulfites et des sulfites alcalins. Dans le cas du nitrobenzène et du bisulfite de sodium, il se forme l'acide phénylsulfamique d'après la réaction :

$$C^6H^5.\ AzO^2 + 3\,NaH.\ SO^3 = C^6H^5 - Az\begin{cases}H\\SO^3Na\end{cases} + 2\,NaHSO^4$$

ou bien

$$C^6H^5AzO^2 + 2\,NaHSO^3 + 2\,Na^2SO^3 = 2\,Na^2SO^4 + C^6H^5 - Az\begin{cases}H\\SO^3Na\end{cases}$$

Ces acides sulfamiques doivent servir à la préparation d'amines ou d'acides sulfonés.

Préparation de phénylamidoacétonitrile et de ses dérivés, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 151538. — 15 octobre 1901.)

On obtient les dérivés du phénylamidoacétonitrile en faisant réagir en milieu aqueux l'aldéhyde formique et l'acide cyanhydrique sur l'aniline. Le phénylamidoacétonitrile ou l'acide phénylamidoacétique qui, en dérive, doit servir à la préparation de dérivés de l'indigo.

Préparation d'alkylamidoacétopyrocatéchine (alkylamido-o-dioxyacétophénone), par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 152814. — 15 août 1903.)

Ce produit qui possède la constitution R. NH. CH^2 CO $C^6H^3(OH)^2$ s'obtient en condensant la chloracétopyrocatéchine avec les amines primaires aliphatiques soit à froid, soit à chaud. Ces nouvelles bases cétoniques doivent servir à la préparation de produits pharmaceutiques. Ils augmentent la pression vasculaire et leurs produits de réduction, les alcools aminés, jouissent de la même propriété.

Préparation d'acide amidophénolsulfonique OH, AzH^2SO^3H. 1,4,5, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 153123. — 4 août 1900 ; addition à 150982. — 15 mai, voir plus haut.)

Dans le brevet principal, on a indiqué qu'à côté de l'acide amidophénolsulfonique il se forme aussi de la nitrorésorcine. D'après la présente modification, on évite la formation de ce produit en traitant l'acide nitroacétylmétanilique par les alcalis étendus à l'ébullition jusqu'à ce qu'il se soit formé dans la liqueur des sulfites alcalins. Pour isoler l'acide amidophénolsulfonique, on fait comme on l'a vu dans le brevet principal.

Préparation d'un acide chloro-1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfonique, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 153195. — 1er octobre 1903.)

L'acide 1,8,3,6-dioxynaphtalinedisulfonique ou acide chromotropique est traité à la température ordinaire par les hypochlorites de sodium ou de potassium. Le nouveau composé possède, comme le corps non chloré, la propriété de se combiner aux diazoïques pour donner des colorants dont les nuances sont plus bleues.

Préparation de sels des dérivés Az-alkylés des amidométhanesulfonique, par E. Knœvenagel. — (D. R. P. 153193. — 24 août 1902.)

On traite les amines secondaires par la formaldéhydebisulfite.

Dans le cas de la monométhylaniline, la réaction qui se passe est la suivante :

$$C^6H^5 - Az\begin{cases}H \\ CH^3\end{cases} + OH.\ CH^2SO^3Na = H^2O + C^6H^5Az\begin{cases}CH^2 - SO^3Na \\ CH^3\end{cases}$$

Préparation d'acides sulfoniques de la benzaldéhyde au moyen de l'acide toluènesulfonique, par la Fabrique Sandoz, à Bâle. — (D. R. P. 154528. — 27 avril 1902.)

Quand on oxyde les acides sulfoniques du toluène avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique il se forme surtout de l'acide benzoïque sulfoné. On a trouvé que, contrairement à cela, on obtient exclusivement la benzaldéhyde sulfonée en oxydant par le bioxyde de manganèse en présence d'acide sulfurique fumant. L'opération se fait en ajoutant tout l'oxydant à l'acide sulfurique et laissant tomber lentement la substance à oxyder dans le mélange. La présence d'anhydride sulfurique protège le groupe aldéhyde d'une oxydation plus avancée.

Procédé de séparation de l'ortho et de la p-toluènesulfamide, par Rudolf Barge, Léon Giraudan, à Genève. — (D. R. P. 154655. — 17 février 1903.)

Pour séparer complètement les sulfamides de leurs solutions alcalines, les auteurs les précipitent au moyen de solutions ammoniacales. On peut opérer par précipitation fractionnée et on arrive à de meilleurs rendements que par la précipitation par les acides.

Préparation de nouveaux colorants azotés, par Walther König, à Dresde. — (D. R. P. 155782. 3 juin 1903.)

On fait agir les cyanures halogénés en présence de pyridine sur une amine aromatique primaire ou secondaire, soit en solution, soit sur la fibre. La formation du colorant s'expliquerait ainsi :

$$C_5H_5Az(X)(CAz)\ [\text{noyau : CH, HC—, —CH, HC—, —CH, Az}<^{X}_{CAz}] + 2\,H^2AzR = AzH^2CAz + [\text{CH, HC—, —CH, HC—, —CH = AzR, AzH}<^{H\ R\ X}]$$

Préparation de produits de condensation des amines primaires aromatiques avec la formaldéhyde, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 158543. — 18 mars 1904.)

On fait réagir la formaldéhyde sur des solutions aqueuses des sels des nitramines aromatiques.

Préparation de dérivés ω-sulfométhyléniques des amines aromatiques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 158718. — 9 janvier 1904 ; addition à 156760. — 4 avril 1903.)

Combinaison de la diphénylamine avec la formaldéhyde et le bisulfite.

2. — AZOÏQUES

a) Monoazoïques.

Préparation d'un colorant monoazoïque dérivé de l'acide anthranilique et du p-crésol, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 151279. — 12 mars 1903.)

On diazote à la manière ordinaire l'acide anthranilique et on le combine au p-crésol.

Préparation de colorants azoïques dérivés de l'α-amidoanthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 152661. — 16 mai 1903.)

On diazote les α-amidoanthraquinones et on les combine avec les acides naptholsulfoniques.

Préparation de colorants monoazoïques pour mordants, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 152484. — 7 novembre 1902.)

Le procédé consiste à combiner les diazoïques des dérivés halogénés, nitrés ou sulfonés de l'acide diazobenzènecarbonique avec les métadiamines.

Préparation de dérivés diazoïques des métadiamines sulfonés, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 152879. — 25 août 1903.)

On obtient les dérivés monoazoïques des métadiamines sulfonées en traitant l'acide sulfonique par la quantité d'acide nitreux exactement nécessaire pour diazoter l'un des groupes amidés. On y arrive en laissant couler la solution du nitrite et de l'acide sulfonique dans un acide minéral, ou bien en laissant arriver rapidement l'acide minéral dans la solution de l'acide sulfonique et du nitrite ou enfin en ajoutant le nitrite au mélange des acides. L'acide amidoazoïque ainsi obtenu permet de préparer des colorants qui ne pouvaient être préparés facilement jusqu'ici.

Préparation de colorants monoazoïques bleus dérivés des éthers diamidochlorophénoliques, par la Société pour l'industrie chimique, de Bâle. — (D. R. P. 153940. — 10 juin 1903.)

On combine les dérivés diazoïques des éthers acidyl-2,5-diamido-4-chlorophénoliques ou des éthers 5-nitro-2-amido-4-chlorophénoliques avec les acides péridioxynaphtalinesulfoniques et on traite les colorants ainsi obtenus par divers agents réducteurs.

Préparation de colorants monoazoïques au moyen de p-amidomonoalkylanilines, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 154336. — 27 février 1903.)

En traitant les p-amidomonoalkylanilines par 2 molécules de nitrite, on obtient les dérivés azoïques des alkylphénylnitrosamines qui sont alors combinées à l'acide 1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfonique. On peut même enlever le groupe nitré par saponification.

Préparation de colorants monoazoïques pour mordants, par K. Œhler, à Offenbach.— (D.R.P. 155044. — 1er novembre 1903.)

Les cotorants s'obtiennent en combinant la m-oxydiphénylamine avec les dérivés sulfonés des diazonaphtalines.

Préparation de colorants monoazoïques, par les Fabriques Weiler ter. Meer, à Uerdingen. — (D. R. P. 155083. — 20 février 1903.)

On diazote les acides 1,2-amidonaphtolsulfoniques en présence d'acides organiques et les combinaisons diazoïques sont copulées avec la résorcine en présence d'un excès d'alcali.

Préparation de monoazoïques pouvant être chromés, par Léopold Cassella et Cie. — (D. R. P. 156564. — 24 mars 1903 ; addition à 149106. — 18 janvier 1903.)

On remplace dans le brevet principal le β-naphtol par l'acide 1,8-dioxynaphtaline-4-sulfonique, 1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfo-2,3-amidonaphtol-6-sulfonique-1,8-amidonaphtol-3,6-disulfonique.

Préparation de colorants monoazoïques pour mordants, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 157786. — 18 juillet 1902.)

Ces colorants azoïques pour laine s'obtiennent en combinant les dérivés diazoïques des acides sulfoniques de l'o-amidophénol avec la dioxynaphtaline-1,5.

Préparation de monoazoïques pour mordants, par K. Œhler, à Offenbach. — (D. R. P. 157495. 13 février 1904.)

On combine la m-oxydiphénylamine en milieu acide avec les diazonaphtols sulfonés.

Préparation de monoazoïques pour mordants, par K. Œhler, à Offenbach. — (D. R. P. 158119. — 14 mai 1904.)

On combine l'acide 2,6-nitroamidophénol-4-sulfonique avec l'acide o ou métacrésotinique.

OH — CH^3 — COOH (noyau benzénique) ou OH — COOH — CH^3 (noyau benzénique)

Préparation de monoazoïques pour mordants, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 158148. — 14 février 1904.)

Préparation de colorants jaunes pour mordants en combinant les dérivés diazoïques de l'acide o-amidosalicylique avec les dérivés des aldéhydes β-cétoniques dans lesquelles l'atome d'hydrogène aldéhydique est remplacé par un groupement alkylé, alphylé, alkyloxy ou alphylamidé (?).

Préparation de colorants monoazoïques bleus, par la Badische Anilin und Soda Fabrik.— (D.R.P. 158499. — 9 décembre 1902.)

On combine les dérivés diazoïques de la 1,8-trinitro-4-naphtylamine avec les dérivés alphylés des acides 1,8-naphtylaminesulfoniques.

Préparation de colorants jaunes pour mordants, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 160040. — 20 avril 1904; addition à 158148. — 14 février 1904.)

Le procédé du brevet principal (voir plus haut) est modifié en ce sens qu'au lieu des dérivés azoïques de l'acide amidosalicylique, on emploie les dérivés azoïques de l'acide o-amidophénolsulfonique ou ses produits de substitution.

b) Orthooxyazoïques.

Préparation de colorants orthooxyazoïques pour mordants, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 153297. — 20 janvier 1903.)

On combine le 6-nitro-4-chloro-2-diazophénol avec les acides naptolsulfoniques à l'exception de l'acide β-naphtoldisulfonique R.

Préparation d'un colorant orthooxyazoïque dérivé de l'acide 2.4-dichloro-7-naphtylaminesulfonique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 153298. — 6 juin 1903.)

On abandonne pendant un certain temps le dérivé diazoïque de l'acide 2,4-dichloro-1-naphtylaminesulfonique en solution d'acide minéral ou en présence d'acétates, de carbonates des alcalis ou des alcalino-terreux. Le dérivé oxydiazoïque qui se forme est ensuite combiné au β-naphtol.

Préparation de monoazoïques bleus dérivés des éthers du diamidocrésol, par la Société pour l'industrie chimique, de Bâle. — (D. R. P. 153939. — 30 juin 1903.)

On combine les éthers de l'acidyl-2,5-diamido-p-crésol avec les acides 1,8-dioxynaphtalinesulfoniques et dans les colorants ainsi obtenus on élimine le groupement acétylé. Ou bien on soumet à la réduction alcaline les colorants résultant de la combinaison des éthers du 5-nitro-2-amido-p-crésol avec les acides 1,8-dioxynaphtalinesulfonique.

Préparation de monoazoïques noirs pouvant être chromés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 156157. — 5 février 1904.)

On diazote l'acide picramique et on le combine avec le dérivé alphylsulfoné de l'acide amidonaphtolsulfonique-1,8,5.

Préparation de colorants o-oxyazoïques pouvant être chromés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. P. P. 156440. — 28 novembre 1903.)

Les dérivés sulfonés de l'acide 1,2-naphtylaminesulfonique sont traités par les composés pouvant fixer les acides minéraux, tels que les acétates, les carbonates ou les alcalis et les combinaisons orthooxyazoïques sont copulés avec le β-naphtol.

Préparation de colorants o-oxyazoïques pouvant être chromés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 157325. — 13 décembre 1903; addition à 156440. — 28 novembre 1903.)

Modification au brevet principal précédent consistant à abandonner à elle-même une solution du dérivé diazoïque de l'acide 1,2-naphtylaminesulfonique en présence d'un acide minéral ou en solution neutre. La solution ainsi préparée est alors combinée au β-naphtol.

c) Disazoïques.

Préparation de colorants disazoïques substantifs, par K. Œhler, à Offenbach. — (D. R. P. 152679. — 15 mai 1902.)

On combine 1 molécule d'une tétrazoparadiamine avec 2 molécules d'une glycine d'un acide amidonaphtolsulfonique en milieu alcalin. On peut aussi combiner le produit intermédiaire formé de la combinaison d'une p-diamine et d'une glycine d'un acide amidonaphtolsulfonique avec : un acide oxycarboxylé du benzène, une métadiamine, le β-naphtol, les acides sulfoniques de l'α ou du β-naphtol, à l'α ou β-naphtylamine, à un acide amidonaphtolsulfonique.

Préparation de colorants disazoïques substantifs dérivés de l'acide benzoyl-2,5,7-amidonaphtolsulfonique, par K. Œhler, à Offenbach. — (D. R. P. 152484. — 16 mai 1901; addition à 127140. — 7 août 1900.)

On remplace dans le brevet principal l'acétylamidonaphtolsulfonique par le dérivé benzoylé correspondant.

Préparation de colorants disazoïques primaires dérivés de l'amidonaphtolsulfonique-2,5,7, par Œhler, à Offenbach.

On combine le dérivé diazoïque de l'o-amidophénol avec l'acide amidonaphtolsulfonique-2.5.7.

Préparation de colorants disazoïques pouvant être chromés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 156828. — 12 décembre 1901; addition à 150373. — 17 mars 1901.)

On remplace dans le brevet principal l'acide diamidochlorobenzènesulfoné-1,3,2,5 par son isomère 1,3,4,5.

Préparation de colorants noirs disazoïques pour laine renfermant le reste de l'acide 1,8-amidonaphtol-3,6-disulfonique en position centrale, par la Fabrique Sandoz, à Bâle. — (D. R. P. 158134. — 9 avril 1903.)

On combine les acides diazosulfoniques de la naphtaline avec l'acide 1,8-amidonaphtol-3,6-disulfonique en milieu alcalin et le produit intermédiaire ainsi obtenu est diazoté à nouveau, puis combiné à l'α et au β-naphtol, à l'acide 1.4 et 1.5-naphtolsulfonique et à l'acide 2,3,1-naphtoldisulfonique.

Préparation d'un disazoïque primaire dérivé de l'acide 2,5,3,7-amidonaphtoldisulfonique, par K. Œhler, à Offenbach. — (D. R. P. 158147. — 18 août 1903; addition à 151332. — 14 mars 1903.)

On remplace dans les brevets 151332 et 155740, l'acide amidonaphtolsulfonique-2,5,7 par l'acide amidonaphtoldisulfo-2,5,3,7.

d) Colorants pour laques.

Préparation de colorants pour laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 152305. — 14 juin 1903.)
On mélange avec des substrata des colorants azoïques fondant bas et ce mélange est encore additionné de composés facilitant la fusion du produit.

Préparation de laques colorées solides à la lumière, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 152552. — 31 mai 1903.)
On emploie pour la préparation de ces laques le colorant résultant de la combinaison du diazoïque de l'acide o-amidobenzoïque avec l'acide naphtoldisulfo-1,3,6.

Préparation de monoazoïques jaunes servant à la confection de laques, par les Farbwerke, de Höchst. — (D. R. P. 152862. — 18 juin 1903.)
On combine les diazoïques de l'acide toluidinesulfonique-1,2,4 ou 1,2,5 avec la phénylméthylpyrazolone.

Préparation d'un monoazoïque servant à la confection de laques, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 152953. — 3 juillet 1903.)
Le monoazoïque s'obtient en partant de l'acide nitrosulfoanthranilique qu'on combine au β-naphtol. Il donne des laques très solides. L'acide nitrosulfoanthranilique s'obtient par nitration directe de l'acide sulfoanthranilique en solution sulfurique.

Préparation de monoazoïques dérivés des éthers de l'acide anthranilique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 154871. — 4 octobre 1903.)
La combinaison du diazoïque des éthers de l'acide anthranilique avec le β-naphtol se fait soit en présence des substrata, soit en les ajoutant après.

Préparation d'une laque solide à la lumière, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 154668. 11 mai 1903.)
On combine la tétrazobenzidine avec 2 molécules d'acide 2,6-naphtylaminesulfonique et le composé obtenu est traité de la manière habituelle pour donner une laque.

Préparation de laque solide à la lumière, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 156004. — 9 juillet 1903.)
Le monoazoïque obtenu en combinant l'acide 1-naphtylamine-3,8-disulfo au β-naphtol sert à la fabrication des laques colorées.

Préparation d'un monoazoïque rouge devant servir à la préparation des laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 156156. — 2 octobre 1903.)
Le dérivé diazoïque de l'acide p-sulfonique de l'éther o-amidophénolique est combiné au β-naphtol.

Préparation d'un colorant orangé jaune devant servir à la confection de laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 156352. — 10 septembre 1903.)
Préparation de laques jaunes orangées en partant de la nitrométatoluylènediamine ou de la m-nitrophénylènediamine qui est combinée à un diazoïque de la série benzénique ou naphtalique.

3. — ANTHRACÈNE

Procédé pour éliminer les groupes nitrés liés a l'azote dans les nitramines de la série anthraquinonique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 148109. — 19 décembre 1901.)
Le procédé consiste à traiter ces dérivés soit en solution dans un véhicule indifférent, soit à l'état pur par des agents capables de se combiner à l'acide nitreux qui est éliminé.
(Voir les travaux de Scholl, *Berichte*, XXXVII, p. 4427).

Préparation de monoamido et de monooxyanthraquinones et de dérivés halogénés de celles-ci, par les Fabriques chimiques, de Bâle. — (D. R. P. 148110. — 21 avril 1903.)
On obtient ces composés en traitant l'acide m-amido, m-oxybenzoylbenzoïque ou leurs dérivés halogénés de substitution par l'acide sulfurique.

Préparation d'éthers de la 4-nitroalizarine, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 150322. — 31 mai 1903.)
Ces éthers qui possèdent la formule générale :

CO OH
— OR
CO AzO^2

s'obtiennent lorsqu'on traite les éthers de l'alizarine par l'acide nitrique. Ces produits doivent servir de matières premières pour la préparation de colorants de l'anthracène.

Procédé pour introduire les restes d'amines dans les oxyanthraquinones, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 151511. — 5 décembre 1902 ; addition à 86150. — 14 octobre 1894.)
On traite la purpurine, l'oxyanthrapurpurine, l'oxyflavopurpurine par les amines primaires à haute température.

Préparation de colorants acides de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 152013. — 7 septembre 1900 ; addition à 103395. — 11 août 1897.)

Dans le brevet principal on a traité la p-dinitroanthrarufine par les sulfites ou les bisulfites ; dans le présent brevet, on part des éthers de ce composé.

Préparation de dérivés chlorés des β-oxyanthraquinones qui ne teignent pas, par Wedekind et Cie, à Uerdingen. — (D. R. P. 152175. — 22 novembre 1902.)

On obtient les dérivés chlorés de la 2-oxyanthraquinone, de l'acide anthraflavique, de l'acide isoanthraflavique en traitant les dérivés de l'oxyanthraquinone par les hypochlorites alcalins. Ces composés doivent servir d'intermédiaires à la fabrication de colorants.

Préparation de dérivés chlorés des β-oxyanthraquinones ne teignant pas, par Wedekind et Cie, à Uerdingen. — (D. R. P. 153194. — 9 juillet 1903 ; addition à 152175 précédent.)

L'étude plus approfondie de la réaction des hypochlorites sur les oxyanthraquinones a montré que la 1.7-dioxyanthraquinone donne aussi dans ces conditions, un dérivé chloré. Mais comme la 1,7-dioxyanthraquinone contient un groupe OH en α, il ne se fixera que 1 atome de chlore en β.

Préparation d'un acide chloro-1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfonique, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 153195. — 1er octobre 1903.)

L'acide chromotropique sous forme de son sel sodique fournit un dérivé chloré quand on le traite par les hypochlorites alcalins.

Procédé pour introduire des groupes hydroxylés dans l'anthraquinone ou ses dérivés hydroxylés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 153129. — 27 février 1903.)

On peut introduire des groupes OH dans l'anthraquinone et ses dérivés hydroxylés en oxydant ces composés par l'acide sulfurique concentré en présence de sels de mercure, d'acide nitreux ou de ses sels et d'acide arsénique, phosphorique, de dérivés de l'antimoine, de bichromate, etc.

Préparation de composés anthracéniques colorés, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 153770. — 23 novembre 1902 : addition à 141575. — 23 mai 1902.)

On remplace dans le brevet principal la 1-nitro-2.4-dioxyanthraquinone par la purpurine.

Préparation de colorants anthracéniques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 154337. — 22 février 1903.)

On condense avec les amines aromatiques les acides polyoxyanthraquinonesulfoniques qui sont obtenus en traitant l'acide anthraquinone-β-sulfonique par l'acide sulfurique et les sels de mercure en présence d'acide arsénieux, phosphorique, etc.

Préparation de colorants anthracéniques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 155572. — 11 août 1903 ; addition à 154337 précédent.)

Dans le brevet précédent on a décrit les colorants obtenus en condensant les amines avec les acides oxyanthraquinonesulfoniques. On peut également condenser les acides sulfoniques dérivés des amines et l'on obtient ainsi des colorants de nuance plus rouge.

Préparation de p-amidooxyanthraquinone et de p-alkylamidooxyanthraquinones, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 154353. — 21 juin 1903.)

On provoque l'oxydation des α-amido et α-alcoylamidoanthraquinones par l'acide sulfurique fortement fumant. Les produits ainsi obtenus sont des produits intermédiaires très importants pour la préparation de colorants.

Préparation d'un nouvel acide purpurine-α-sulfonique, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 155045. — 15 avril 1903.)

On traite l'acide anthraquinone-α-sulfonique par de l'acide sulfurique fumant et on traite le composé à la manière habituelle.

Procédé de préparation de colorants anthracéniques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 155415. — 11 septembre 1903 ; addition à 138167. — 18 janvier 1902.)

L'indanthrène est transformé par un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique en un dérivé halogéné. Il se forme d'abord un produit d'oxydation du chloroindanthrène ; la chloroanthraquinoneazine. Le dérivé chloré ainsi préparé donne avec les réducteurs alcalins un hydrodérivé très soluble qui sert à la teinture.

Préparation de p-amidooxyanthraquinonesulfoniques, par les Farbenfabriken Bayer. — (D.R.P. 155440. — 30 août 1903 ; addition à 154353. Voir plus haut.)

Dans le brevet principal on a décrit l'oxydation sous l'influence de l'acide sulfurique fumant des α-amidoanthraquinones, on peut aussi remplacer ces dérivés par leurs acides sulfoniques. Les produits ainsi obtenus sont des colorants par eux-mêmes et ils peuvent aussi servir de matières premières.

Préparation d'éthers de l'anthrachryzone, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 155633. — 25 décembre 1903 ; addition à 139424. — 22 mars 1902.)

Dans le brevet principal on a décrit la préparation de ces éthers en traitant les sels sodiques de l'anthrachryzone par les alcoylsulfates. On a trouvé depuis qu'on peut aussi alcoyler de la même façon les sels sodiques des nitro ou halogéno-anthrachryzones et qu'à la place des éthers tétraalkylés on n'obtient que les diéthers. Les dialkyléthers de la dinitro ou de la tétrabromoanthrachryzone sont des matières premières très importantes pour la préparation de colorants ; il suffit, en effet, de les condenser avec les amines aromatiques primaires pour avoir des colorants bleus.

Préparation d'anthraquinones méthylées à l'azote, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 156056. — 21 mai 1901.)

La monométhylamidoanthraquinone

CO AzH. CH^3

CO

s'obtient en traitant l'amidoanthraquinone par la formaldéhyde en milieu acide.

Préparation d'oxazines de la série anthraquinonique, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 156477. — 24 octobre 1903.)

On condense les o-amidophénols avec les alizarines hydroxylés en position 4.

Préparation de 1,2,5-trioxyanthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 156960. — 27 novembre 1903.)

Le procédé consiste à oxyder l'alizarine par l'acide sulfurique fumant en présence d'anhydride borique.

Préparation de colorants de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 157449. — 11 septembre 1903 ; addition à 138167. — 16 janvier 1902.)

Traitement de l'indanthrène par le chlorure de sulfuryle.

Préparation d'acide 1,5 et 1,8-anthraquinonedisulfonique, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 157123. — 1er janvier 1903 ; addition à 149801. — 28 décembre 1902.)

On traite l'anthraquinone ou son acide monosulfonique par les agents sulfonants en présence de mercure ou de sels de mercure et l'on emploie une plus grande quantité de sulfonant pour avoir les acides disulfoniques.

Préparation de colorants bleu gris de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 157685. — 10 janvier 1904.)

Le procédé repose sur la fusion avec les alcalis des diamidoanthraquinones-1,5, 1,8, 1,3, 2,6 ou 2,7 ou de leurs acides sulfoniques. On sait que la β-amidoanthraquinone donne, dans ces conditions, de l'indanthrène.

Préparation d'un colorant anthracénique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R P. — 158150. — 13 février 1904.)

On a vu que l'acide anthraquinone-β-sulfonique est transformé par l'acide sulfurique fumant en présence de sels de mercure et d'acide arsénique ou phosphorique, en trioxyanthraquinone. Quand on traite cette trioxyanthraquinonemonosulfonique par l'ammoniaque, on obtient une matière colorante.

Préparation de colorants anthracéniques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 158257. — 10 mars 1904.)

Ces matières colorantes se préparent en sulfonant le produit de condensation des amines aromatiques avec les dérivés alkylés de la 2-oxy-4-halogéno-1-oxyanthraquinone.

Préparation des o-diméthoxyanthraquinones, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 158278. — 11 février 1904.)

Les nitrométhoxyanthraquinones qui renferment le groupe nitré et le groupe méthoxy en position voisine se transforment en o-diméthoxyanthraquinones quand on les traite en solution méthylalcoolique par la potasse méthylalcoolique.

Préparation de colorants anthracéniques verts, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 158287. — 29 septembre 1903.)

On obtient des colorants bleus ou verts en faisant agir les sels métalliques sur les 1,2-amidohalogénoanthraquinones dissoutes ou en suspension dans un véhicule inerte.

Préparation d'un colorant bleu de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 158474. — 15 novembre 1903 ; addition à 158287 précédent.)

A la place de l'1,2-amidohalogénoanthraquinone du brevet précédent, on emploie la 2-amido-1,3-dibromoanthraquinone.

Préparation de colorants gris et noirs dérivés de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 159724. — 23 mars 1904.)

Quand on traite le bleu d'alizarine ou ses analogues par les aldéhydes aliphatiques en milieu acide, on les transforme en colorants gris ou noirs.

4. — INDIGO

Préparation d'indigo bromé, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 151866. — 28 mars 1902.)

On fait simplement agir le brome sur le sulfate d'indigo en présence d'acide sulfurique d'une concentration telle qu'il n'agisse ni comme sulfonant ni comme dissociant sur le sulfate d'indigo.

Préparation d'un α-naphtalide de l'α-naphtisatine et d'un β-naphtalide de la p-naphtisatine, par Camille Dreyfus et Henry Dreyfus, à Bâle. — (D. R. P. 152019. — 9 novembre 1902.)

Les α et β-hydrocyanocarbodinaphtylimides se laissent transformer directement en dérivés α substitués de la naphtisatine par simple traitement à l'acide sulfurique concentré. La transformation est, par con-

séquent, beaucoup plus aisée qu'avec les dérivés benzéniques qui exigent le passage par les thioamides comme termes intermédiaires.

Ces composés, par exemple les dérivés β, ont l'une des deux formules :

CO / AzH — CAz — (naphtalène) ou CO / Az — C — AzH — (naphtalène)

Ces naphtalides α ou β sont ensuite employées pour être transformées en colorants indigotiques.

Préparation de l'indol, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 152683. — 1er juin 1902.)

Quand on chauffe les composés renfermant le reste $R.N.CH^2CO$ dans lesquels R représente un radical aromatique comme, par exemple, la phénylglycine, l'acide phénylglycine-o-carbonique, leurs sels, éthers, amides, anilides ou anhydrides, avec les oxydes ou hydroxydes des métaux alcalinoterreux, il se forme de l'indol.

En ajoutant un réducteur comme la poudre de fer, des sels de l'acide sulfureux, de l'éthylate de sodium, le rendement en indol devient plus considérable ; d'ailleurs le rendement en indol augmente avec la température. On ne chauffe cependant que jusqu'à 300°, de sorte que l'indol ne distille pas mais reste dans la fonte à l'état de sel. Après avoir oxydé les dérivés indoxyliques à l'état d'indigo, on extrait l'indol des eaux-mères en extrayant à l'éther, à la benzine ou en le chassant par un courant de vapeur.

Préparation de cuves d'indigo à l'hydrosulfite, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 152907. — 5 avril 1902.)

On prépare les cuves à l'hydrosulfite en ajoutant avant la teinture des sels ammoniacaux à la cuve renfermant à côté des hydrosulfites de l'amidon de la gomme et des matières protéiques.

Préparation de dérivés de l'α et de la β-naphtisatine, par Camille et Henry Dreyfus, à Bâle. — (D. R. P. 153418. — 19 décembre 1902 ; addition à 152019. Voir plus haut.)

On peut généraliser le procédé du brevet principal en préparant des anilides, des toluidides ou des α-naphtalides de la β-naphtisatine ou des β-naphtalides de l'α-naphtisatine. Pour cela, il suffit de traiter les hydrocyanocarbodiarylimides par l'acide sulfurique. Ces isatines α substituées doivent servir à la préparation de colorants indigotiques.

Préparation d'un leucodérivé de l'indigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 153577. — 25 février 1903.)

Quand on chauffe un mélange équimoléculaire d'acide anthranilique et d'acide glycolique ou de glycolide, il se forme un nouvel acide carboxylé fondant à 167°. Cet acide est isomère avec l'acide phénylglycineorthocarboxylé et se dédouble en le chauffant en solution alcaline en acide anthranilique et acide glycolique ; sa constitution est, par conséquent, celle d'un anilideorthocarboxylé de l'acide glycolique. Quand on chauffe ses sels alcalins avec les alcalis fixes, on obtient un leucoindigo. Le rendement en colorant est assez satisfaisant et correspond à celui des procédés ordinaires.

Préparation de dérivés bromés des homologues de l'indigo, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 154338. — 10 août 1902.)

Lorsqu'on traite l'indigo en présence d'eau et d'un acide minéral par le brome, il se forme du bromindigo. Les homologues de l'indigo donnent la même réaction ; comme acides minéraux qui conviennent particulièrement bien, se trouvent les acides halogénés, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique. Les dérivés ainsi obtenus renferment le brome énergiquement fixé dans le noyau.

Préparation d'indigo bromé, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 154511. — 8 juin 1902 ; addition à 151866. — 28 mai 1902.)

On remplace dans le brevet principal, analysé plus haut, l'acide sulfurique concentré par l'acide sulfurique étendu, on empêche ainsi la formation de bromisatine.

Préparation de l'indigo, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 154524. — 4 juin 1902.)

On transforme l'acide sulfoanthranilique du brevet 138188 en acide phénylglycinesulfocarbonique qu'on fond ensuite avec de l'amidure de sodium à une température de 200-250°.

Procédé de purification de l'indigo, par Gustave Ullmann. — (D. R. P. 156829. — 17 novembre 1903.)

Traitement de la solution d'indigo dans l'acide sulfurique et acétique par des sels qui transforment l'acide sulfurique en bisulfate.

Préparation d'indigo en morceaux secs, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 157541. — 3 mai 1902 ; addition à 147162. — 7 janvier 1902.)

Au lieu de traiter l'indigo en pâte par la poudre de laminaria, comme dans le brevet principal, on emploie ici l'indigo réduit en poudre fine qu'on mélange à la poudre de laminaria et on presse le mélange en blocs.

Préparation de dérivés de l'acide indoxylique, de ses homologues et de ses produits de substitution, par la Fabrique von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (D. R. P. 158089. — 30 octobre 1901.)

On obtient les homologues et les dérivés de substitution de l'acide indoxylique en traitant les dérivés de l'acide phénylglycineorthocarboxylés de la forme

$$C^6H^4 \langle {COR_1 \atop Az \langle {CH^2 - COR_2 \atop R_3}}$$

dans lesquels R_1 et R_2 représentent des groupes oxyalcoylés, des restes aminés et R_4 des radicaux acides, par les dérivés alcalins de l'ammoniaque. La réaction est faite au sein de dissolvants indifférents à des températures de 130°, de façon à éviter la saponification de la chaîne latérale.

Préparation de nouveaux dérivés de colorants indigotiques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 158625. — 27 octobre 1903.)

On obtient des combinaisons indigotiques facilement dissociées par l'eau en traitant les colorants de l'indigo par des solutions aqueuses concentrées ou alcooliques des métaux alcalinoterreux à température peu élevée.

Procédé de purification de l'indigo, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 158500. — 12 mars 1903.)

Ce procédé consiste à traiter l'indigo par les phénols ou leurs éthers.

5. — COLORANTS SULFURÉS

Préparation d'un colorant bleu sulfuré, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 150553. — 15 juillet 1902.)

Lorsqu'on chauffe les arylamidooxydiarylamines avec les polysulfures, on obtient des colorants bleus sulfurés qui se distinguent des autres produits analogues obtenus au moyen des alkylamidooxydiarylamines (bleu immédiat) par leur grande résistance à la lumière.

Comme composés convenant le mieux pour cette réaction se trouvent la p-phénylamido-p-oxydiphénylamine

$$C_6H_5 — AzH — C_6H_4 — AzH — C_6H_4 — OH$$

et la p-phénylamidophényl-p-oxytolylamine

$$C_6H_5 — AzH — C_6H_4 — AzH — C_6H_3(CH^3) — OH$$

Préparation d'un colorant jaune substantif, par les Farbwerke, de Hœchst.— (D. R. P. 151768. — 17 mars 1903.)

La 1-acétyl-2.4-dinitronaphtaline fournit par la réduction la 1-monoacétyl-2,4-triamidonaphtaline; celle-ci fondue avec du soufre vers 160° donne un colorant qui teint la laine en nuance jaune très pure.

Préparation d'un colorant jaune orangé sulfuré, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 152027. — 10 mai 1903.)

La amidotolylthiourée obtenue à l'aide du sulfocyanate de la 1,2,4-toluylènediamine est chauffée avec le soufre vers 200-250°.

Préparation d'un colorant sulfuré violet rouge, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 152373. — 12 juillet 1903.)

On fond la trioxytriphényliosinduline avec le soufre et les sulfures alcalins.

Préparation d'un colorant sulfuré orangé brun, par Léopold Cassella, à Francfort. — (D. R. P. 152595. — 7 mai 1902.)

Le produit que l'on obtient en chauffant la m-toluylènediamine avec le soufre à des températures supérieures à 220° jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène sulfuré est traité à 110° par des solutions d'alcalis caustiques ou de sulfures. On obtient aussi un colorant orangé brun.

Préparation de colorants sulfurés violets bleus, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 152689. — 2 avril 1903.)

Les indophénols obtenus en oxydant ensemble l'o-dichloro-p-phénylènediamine avec les phénols sont chauffés avec les alcalis et les sulfures alcalins et sont ainsi transformés en colorants violets ou bleus substantifs.

Préparation d'un colorant jaune sulfuré, par l'Aktiengeselschaft, de Berlin. — (D. R. P. 152717. — 27 juin 1903.)

On fond avec le soufre le produit de la réduction alcaline de la nitrodiacétyl-p-phénylènediamine.

Préparation de colorants bleus sulfurés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 153361. — 12 avril 1902.)

On traite par le soufre et les sulfures alcalins et en présence de phénols les thiazines ou les indophénols thiosulfoniques qui s'obtiennent en oxydant ensemble les acides thiosulfoniques des alkyl-p-diamines et les phénols. On obtient aussi des colorants bleus substantifs.

Préparation d'un colorant substantif bleu, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 153130. 7 avril 1903.)

La di-p-oxyphényl-p-diamidodiphénylamine :

$$OH — C_6H_4 — AzH — C_6H_4 — AzH — C_6H_4 — AzH^2$$

qui s'obtient par réduction de l'indophénol formé par l'oxydation de la p-diamidodiphénylamine et du phénol est traitée par le soufre et les sulfures alcalins en solution aqueuse ou alcoolique. Il en résulte un colorant bleu pur.

Préparation d'un colorant jaune sulfuré direct, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 153518. — 12 août 1903 ; addition à 144762. — 20 février 1902.)

Dans le brevet principal on a décrit un colorant jaune qui s'obtient en chauffant la métatoluylènedithiourée avec le soufre et traitant le produit sulfuré par les sulfures alcalins. On a trouvé depuis qu'on arrive à un colorant différent si au lieu d'employer la métatoluylènedithiourée pure, on emploie un mélange de celle-ci et de benzidine. Le produit coloré que l'on obtient ainsi a une nuance plus verte ; le coton est teint en un beau jaune de soufre.

Préparation d'un colorant sulfuré orangé, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 153916. — 10 mars 1903.)

L'urée obtenue en traitant la métatoluylènediamine par le cyanate de potassium et qui a la constitution :

— AzH — CO — AzH²

AzH — CO — AzH²

est chauffée avec le soufre.

Préparation d'un colorant sulfuré jaune, par l'AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin. — (D. R.P. 154108. — 3 avril 1903 ; addition à 146916. — 16 décembre 1902.)

On modifie la préparation indiquée dans les brevets 146916 et 147729 en ajoutant à la fonte sulfurée des amines aromatiques.

Préparation d'un colorant sulfuré bleu, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 153994. — 30 août 1903.)

On traite par le sulfure de sodium ou le soufre en solution aqueuse ou alcoolique, la p-oxyphényl-p-diamidodiphénylamine obtenue en oxydant le mélange de p-p-diamidodiphénylamine et de phénol et réduisant ensuite l'indophénol ainsi obtenu.

Préparation d'un colorant brun sulfuré, par KALLE et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 157540. — — 6 octobre 1901.)

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins le triamidotoluène 1,2,4,5.

Préparation d'un colorant jaune sulfuré, par les FABRIQUES WEILER TER MEER, à Uerdingen. — (D. R. P. 157862. — 24 mars 1904.)

On chauffe avec le soufre à température élevée le mélange de nitro-α-méthylbenzimidazol et de benzidine.

Préparation d'un colorant jaune sulfuré, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 156177. — 15 décembre 1903.)

On chauffe avec le soufre à 170° le 2,2'-diamido-4,4'-oxal-o-toluide.

Préparation d'un colorant bleu sulfuré, par KALLE et Cie. — (D. R. P. 156478. — 27 novembre 1903).

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins l'indophénol

AzH (COCH³)

AzH² — ⟨ ⟩ — Az = ⟨ ⟩ = O

obtenu en oxydant un mélange de p-phénylènediamine et o-acétylamidophénol. Le colorant ainsi préparé est bleu.

Procédé pour teindre le cuir avec les colorants sulfurés, par Léopold CASSELLA et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 158136. — 18 octobre 1903.)

On commence par traiter le cuir chromé par une solution alcaline, puis par la formaldéhyde. La teinture se fait ensuite à la manière habituelle.

Préparation de colorants jaunes sulfurés, par K. ŒHLER, à Offenbach. — (D. R. P. 158662. — 27 février 1904.)

On part des disulfonamides de la métatoluylènediamine de la constitution :

AzH — SO² — ⟨ ⟩ — CH³

— AzH — SO² — ⟨ ⟩ — CH³

obtenus en condensant la métatoluylènediamine avec le parasulfochlorure de toluène. On traite ces composés par le soufre en présence d'une amine aromatique à point d'ébullition très élevé, puis on chauffe le produit ainsi obtenu avec les alcalis ou les sulfures alcalins.

Préparation de colorants sulfurés sur fibre, par l'AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin. — (D. R. P. — 158328. — 14 mars 1902.)

On foularde ou on imprime le tissu avec une solution de polysulfures alcalins et d'un dérivé amidohydroxylé, nitrohydroxylé, ou nitroamidohydroxylé de la série benzénique. Le tissu est ensuite vaporisé.

Préparation d'un colorant sulfuré, par la Société chimique des usines du Rhône. — (D. R. P. 158927. — 1er décembre 1903.)

L'acide dinitrosalicylique est chauffé à l'ébullition avec une solution de sulfure alcalin, de soude et de soufre et on concentre jusqu'à ce que le point d'ébullition soit de 120°, puis on chauffe au réfrigérant à reflux.

Préparation d'un colorant sulfuré jaune, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 159097. — 1er mars 1904.)

On fond avec le soufre un mélange de diformylparaphénylènediamine et de métatoluylènediamine.

Préparation d'un colorant jaune sulfuré, par l'Aktiengesellchaft, de Berlin. — (D. R. P. 159725. — 5 mars 1904.)

On fond avec le soufre le sulfocyanure de 2,4-diamidophényle.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis.

Procédé de fabrication de colorants soufrés jaunes, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation (All.), rep. par Chassevent. — (Br. 341798. — 31 mars 1904. — 21 juin. — 19 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre des mélanges de diformyl-p-phénylènediamine et de m-toluylènediamine avec du soufre seul à des températures élevées.

Description. — Exemple : Chauffer graduellement à des températures de 220 à 230° C. 56 parties de soufre et de 61 parties de m-toluylènediamine. On maintient cette température jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré. Le produit pulvérisé se dissout dans une solution de sulfure de sodium et teint le coton en jaune clair intense.

Procédé pour la fabrication de laques, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 341867. — 2 avril. — 22 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de laques au moyen de colorants provenant des diazos de l'acide 1-naphtylamine-3 : 8-disulfonique combinés avec le β-naphtol.

Description. — Exemple : On met en suspension dans 200 kilogrammes d'eau 10 kilogrammes d'une pâte à 10 % d'alumine. On y ajoute une solution aqueuse de 6 kilogrammes de colorant azoïque obtenu au moyen du diazo de l'acide 1-naphtylamine : 3 : 8-disulfonique et du β-naphtol dans 50 kilogrammes d'eau, puis on fait couler le mélange dans une solution de chlorure de baryum à 5 % jusqu'à ce que la laque soit complètement précipitée.

Production d'acide w-cyanométhylanthranilique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338902. — 1er juillet 1903. — 1er juillet 1904. — 21 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par l'acide cyanhydrique ou ses sels le produit insoluble dans les alcalis étendus et froids formés par la condensation de l'acide cyanhydrique avec la formaldéhyde ; 2° à traiter par les cyanures l'acide w-sulfométhylanthranilique résultant de l'action des sulfites ou bisulfites sur le produit formaldéhydique ci-dessus ; 3° à produire d'acide w-sulfométhylanthranilique par l'action des sulfites et bisulfites sur le produit formé par la condensation équimoléculaire de l'acide anthranilique et de la formaldéhyde.

Description. — Exemple : Faire une pâte avec 160 kilogrammes d'acide anthranilique humide à 85,6 % et 79 kilogrammes de formaldéhyde à 39 % ; mettre en suspension aqueuse, puis chauffer quelques instants, le tout se prend en masse. On peut opérer en présence d'éther. Réduire en poudre fine le produit ci-dessus, ajouter 65 kilogrammes de cyanure de potassium à 100 % dissous dans 300 litres d'eau. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution limpide accompagnée d'une fluorescence bleu verdâtre. Le sel potassique de l'acide cyanométhylanthranilique est en solution. On le transforme en phénylglycocolle-o-carboxylate neutre en le saponifiant au moyen d'une solution de 115 kilogrammes de soude caustique à 10° Bé. 255 kilogrammes de sulfite neutre de sodium sont dissous dans 500 litres d'eau. On incorpore en chauffant et agitant l'acide provenant de l'action du formol sur l'acide anthranilique, on obtient le w-sulfométhylanthranilate de sodium qu'on peut transformer en dérivé cyané par traitement au moyen du cyanure de potassium à 100 %, 65 kilogrammes.

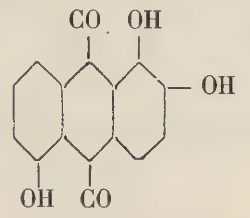
Production d'éthers sulfoniques d'oxybenzaldéhyde et d'acides oxybenzoïques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338908. — 4 juillet 1903. — 4 juillet 1904. — 21 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder les éthers crésotiques des acides arylsulfoniques par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Ces éthers, destinés à l'oxydation, sont obtenus en faisant réagir à chaud le sulfochlorure de benzène ou du toluène *o* et p sur les crésols dissous dans la soude caustique.

Description. — Exemple : On chauffe graduellement au bain-marie 500 parties d'éther benzènesulfonique-o-crésol, 800 parties d'acide sulfurique contenant 70 à 80 % d'acide sulfurique monohydraté et 300 parties de bioxyde de manganèse. La température s'élève au-dessus de 100° C. On chauffe 4 à 5 heures au bain-marie maintenu bouillant. On étend de 900 parties d'eau, on laisse refroidir et on décante l'huile qui surnage. On l'émulsionne avec de la soude caustique diluée, on filtre et précipite l'éther benzènesulfonique de l'acide salicylique par un acide. On traite, par 250 parties de bisulfite à 40° Bé, l'aldéhyde qui est transformé en dérivé bisulfitique que l'on dissout dans l'eau et sépare de l'éther crésolique ; puis on précipite par les alcalis l'éther benzènesulfonique de l'aldéhyde salicylique.

Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 342195. — 11 avril. — 1er juillet. — 21 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de production de la 1 : 2 : 5-trioxyanthraquinone : consistant à traiter l'alizarine par l'acide sulfurique fumant ou par l'acide sulfurique anhydre avec addition d'acide borique.



Description. — Dans une chaudière en fer munie d'un agitateur on fait dissoudre 12 kilogrammes d'acide borique séché à 100° dans 1 000 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 80 % d'anhydride. On introduit dans la solution résultante 80 kilogrammes d'alizarine séchée en maintenant une température de 30 à 35° C. On agite pendant 18 à 36 heures jusqu'à ce qu'une prise d'échantillon saponifiée se dissolve dans l'acide sulfurique en couleur violette. On dilue dans 1 000 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° Bé en refroidissant, et on verse dans l'eau. On lave. on dissout dans la soude caustique chaude diluée, on traite par l'acide chlorhydrique en chauffant à l'ébullition, on filtre et on obtient un produit rouge jaunâtre qui dissous dans l'acide acétique glacial, cristallise en aiguilles rouges vif fusibles à 273-274° C. Teint le coton à l'alun en rouge bleuâtre très pur et le coton chromé en bleu violacé. (Demande de brevet déposée en Allemagne le 26 novembre 1903.)

Production de laques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338923. — 13 juillet 1903. — 13 juillet 1904. — 21 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger des dérivés azoïques fondant à basse température au bain-marie avec un substratum, de manière à obtenir des laques.

Description. — *Exemple :* Fondre 1 kilogramme du colorant de xylidine (récupérée) azo-p-crésol avec 50 kilogrammes de sulfate de baryum en poudre.

Production de laques très résistantes à l'eau, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 342903. — 5 mai. — 20 juillet. — 21 septembre 1904.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 8 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les couleurs acides par des sels basiques d'alumine produits séparément ou au cours de la réaction et capables de provoquer la précipitation totale de la matière colorante.

Description. — *Exemple :* 200 kilogrammes d'alumine en pâte à 4 % sont délayés dans une solution aqueuse renfermant 1 kilogramme de vert lumière sans qu'il y ait la moindre formation de laques. On ajoute 8 kilogrammes d'acide chlorhydrique renfermant 3,6 % de gaz chlorhydrique et la précipitation du colorant a lieu immédiatement.

Procédé pour la préparation de l'indigo, par Lilienfeld (Autriche), rep. par Bert. — (Br. 343078. 11 mai. — 26 juillet. — 24 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les glycérines aromatiques ou leurs homologues ou dérivés avec des alcalis caustiques dans le vide en présence d'agents de condensation convenables en faisant passer dans, sur, ou à travers le mélange des gaz indifférents ou des gaz réducteurs comme, par exemple, de l'azote, de l'hydrogène, du gaz d'éclairage, des vapeurs de benzène ou de ligroïne.

Description. — *Exemple :* On chauffe dans le vide à une température de 150 à 300° C. et en agitant un mélange de 3 parties de soude potasse caustique et de 0,5 p. de sodium et d'une partie de sel de potassium de la phénylglycine. On laisse refroidir dans le vide et on précipite l'indigo au moyen d'un courant d'air.

Production de colorants monoazoïques susceptibles d'être chromés sur fibre, par Badische Anilin und Soda Fabrik (All.), rep. par Blétry. — (Br. 338960. — 30 juillet 1903. — 30 juillet 1904. — 18 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un acide monosulfonique de la 2 : 4 : dichloro-1-acétonaphtylamine et de colorants azoïques qui en dérivent, consistant à attaquer la 2 : 4 : dichloro-1-acétonaphtylamine par l'acide sulfurique fumant, à diazoter et copuler avec le β-naphtol en présence de soude caustique pour obtenir un azo rouge, si on opère en présence d'acétate de carbonates alcalins et alcalino-terreux, la copulation avec le β-naphtol donne un colorant soluble en bleu éclatant, teignant la laine en violet brun.

Description. — *Exemple :* 254 kilogrammes de 2 : 4-dichloro-1-acétonaphtylamine sont mélangés avec 254 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 23 % d'anhydride sulfurique libre, et, on fait bouillir 2 à 3 heures, puis on élimine le groupe acétyle. 292 kilogrammes de l'acide obtenu ci-dessus sont dissous dans une solution aqueuse de soude. On ajoute 70 kilogrammes de nitrite, puis on ajoute 450 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 1,19 pour éliminer un groupe chloré et. on chauffe en solution fortement alcaline à 60° C. jusqu'à coloration jaune. Ajouter 150 kilogrammes de β-naphtol en solution concentrée dans la soude caustique et agiter 3 à 4 heures en maintenant à 60° C. puis précipiter par le sel marin.

Production d'un colorant pour coton, par Œhler (All.), rep. par Armengaud jeune.— (Br. 343282. — 18 mai. — 8 août. — 29 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Production d'un colorant noir direct pour coton consistant à chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins la dinitrochloramidodiphénylamine avec de la chloroamidodiphénylamine résultant de la condensation de la dinitrochlorobenzine avec la chloro-p-phénylènediamine.

Description. — *Exemple :* 540 parties de sulfure de sodium cristallisé, 150 parties de soufre et 100 parties d'eau sont fondues à 100°. On ajoute 60 parties de glycérine et successivement 180 parties de dinitrochloroamidodiphénylamine. On chauffe à 150° C., on ajoute encore 100 parties d'eau et on chauffe à 175° C. dès que la température intérieure a atteint 150° C., on maintient 2 heures, on retire et on pulvérise.

Procédé de préparation de colorants verts au soufre, par Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz (Suisse), rep. par Armengaud jeune.— (Br. 343377.— 4 mai.— 4 août. — 8 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre avec du soufre avec ou sans addition de cuivre des acides alphyl-1-p-oxyalphyl-4-naphtylènediaminemonosulfoniques.

Description. — Exemple : Introduire 40 kilogrammes d'acide phényl-1-p oxyphényl-4-naphtylènediamine-8-sulfonique dans une solution bouillante de sulfure de sodium, 40 kilogrammes dans 100 litres d'eau. On évapore jusqu'à ce que la solution bouille à 120° C., on maintient l'ébullition pendant 20 heures. On dissout dans l'eau bouillante, et on précipite par le sel marin, teint coton non mordancé en vert bleuâtre très vif.

Préparation de laques nouvelles, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 343631. — 1er juin. — 11 août. — 11 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des laques avec des azoïques obtenus en combinant les diazos de l'acide 2-naphtylamine-1 : 6-disulfonique ou de l'acide 2-naphtylamine-3-6-disulfonique avec l'acide naphtolsulfonique, laques en général rouges.

Description. — Exemple : Mettre en suspension dans 200 kilogrammes d'eau 10 kilogrammes d'une pâte à 10 % d'alumine hydratée, ajouter une solution aqueuse de 6 kilogrammes de colorant azoïque, agiter et faire couler dans une solution de chlorure de baryum à 5 %.

Production de colorants de la série de l'anthracène, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 343608. — 29 mars. — 11 août. — 11 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la 1-amidoanthraquinone-2-halogénée, la 2-amidoanthraquinone-1-halogénée par des sels métalliques en présence de dissolvants.

Description. — Exemple : Chauffer à 190-200° C. un mélange de 10 kilogrammes de 1-amido-2-bromoanthraquinone, 200 kilogrammes de nitrobenzène et 1 kilogramme de chlorure cuivrique et de 5 kilogrammes d'acétate de sodium anhydre, on agite pendant 2 heures. On filtre pour séparer le colorant. En traitant par des agents réducteurs la liqueur alcaline, on obtient un colorant qui teint le coton en nuances bleues pures d'une grande solidité.

Procédé pour la préparation de l'acide p acétylalcoylamido-o-amidophénol-o-sulfonique et de colorants monoazoïques, teignant sur mordants, qui en dérivent, par Société Léopold Cassella (All.). — (Br. 338980. — 12 août 1903. — 12 août 1904. — 18 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide p-acétylalcoylamido-o-amidophénol-o-sulfonique en diazotant et en faisant bouillir l'acétylalcoyl-p-phénylènediamine, on la transforme en 4-acétylalcoylamido-1-phénol qui traite par l'acide sulfurique donne naissance à l'acide 1-phénol-4-acétylalcoylamido-2-sulfo On transforme cet acide en diazo qui combiné avec des amines et des phénols donne des colorants monoazoïques et teignant sur mordants.

Description. — Exemple : Pour produire l'acétyléthyl-p-amidophénol, on prend 17,8 kil. d'acétyl-p-phénylènediamine que l'on dissout dans 40 litres d'eau et 19,6 kil. d'acide sulfurique à 66° Bé. *On y ajoute, après refroidissement, 7,2 kil. de nitrite. On chauffe jusqu'à l'ébullition et on fait* bouillir jusqu'à complète cessation du dégagement d'azote. Par refroidissement de la solution de l'acétyléthyl-p-amidophénol qui cristallise en aiguilles fusibles à 179° C. Ce phénol sulfoné donne des azoïques qui teignent sur mordants.

Oxydation de groupes méthyliques dans les hydrocarbures aromatiques, par Badische Anilin und Soda Fabrik (All.), rep. par Blétry. — (Br. 338990. — 17 août 1903. — 18 août 1904. — 18 octobre 1904.)

Objet du brevet.— Procédé d'oxydation des groupes méthyliques ou des groupes méthyliques substitués dans les hydrocarbures aromatiques ou leurs dérivés par le sulfate permanganique dérivé du bioxyde.

Description. — Exemple : On prépare le sulfate permanganique en oxydant électrolytiquement le sulfate manganeux ($MnSO^4$, $4H^2O$). On prend 600 kilogrammes de sulfate manganeux et 2 900 kilogrammes d'acide sulfurique à 45° Bé, on les place dans une cellule à diaphragme avec anode en plomb en maintenant une température de 50 à 60° C. sous une tension de 4 à 4,5 volts avec un courant anodique d'une densité de 15 à 16 ampères par décimètre carré. Après un temps suffisant, la solution contient 12 à 15 % de sulfate manganique que l'on introduit dans l'espace de 4 à 5 heures à la température de 50 à 60° C. et l'on agite énergiquement, dans 100 kilogrammes de nitrotoluène. On isole l'aldéhyde produite par les procédés ordinaires.

Procédé de fabrication d'un acide tétrazophénolsulfonique et d'une matière colorante qui en résulte, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 339004. — 27 août 1903. — 27 août 1904. — 18 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tétrazoter l'acide métaphénylènediaminedisulfonique. Il n'y a aucune diazotation normale mais substitution du groupe HO à un groupe sulfo, puis à copuler avec le β-naphthol pour obtenir une matière colorante brun rouge et virant au noir par traitement subséquent aux chromates.

Description. — Une solution à 4 ou 5 % de 25,8 kil. d'acide métaphénylènediaminedisulfonique est préparée avec 10 kilogrammes de carbonate sodique additionnée de 17 kilogrammes de nitrite de sodium. Cette solution est introduite alors à la température ordinaire au-dessous de la surface d'un mélange de 80 kilogrammes d'acide chlorhydrique de 20° Bé et 400 litres d'eau, le dérivé tétrazoté se forme et peu à peu l'acide se précipite en cristaux jaunes. L'acide tétrazoté provenant de ces 25,8 kil. du m-phénylènediaminedisulfo est versé peu à peu dans une solution à environ 20° Bé de 29,6 kil. de β-naphtol, de 80 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé et 30 kilogrammes de carbonate de sodium. Après quelque temps, on chauffe à 40°-60° Bé et on maintient 3 à 4 heures à cette température. On précipite la matière colorante, en partie précipitée, par le sel marin.

Procédé pour la production d'un colorant bleu foncé contenant du soufre, par Œhler (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 344274. — 1er juin. — 31 août. — 29 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 100°-125° C. la dinitrophénylchlorooxytolylamine obtenue par condensation du dinitrochlorobenzène (1 : 2 : 4) et du p-amido-o-chloro-o-crésol avec des polysulfures alcalins.

Description. — Exemple : 300 parties de sulfure de sodium, 120 parties de soufre, 200 parties d'eau sont fondues et 75 parties de dinitrophénylchlorooxytolylamine y sont ajoutées et chauffées dans un appareil à réfrigérant à reflux. Après 20 heures, la formation du colorant est terminée et alors la fonte est séchée par évaporation à 105-110° C.

Production de laques, par Farbenfabriken (All.). — (Br. 344395. — 28 juin. — 3 septembre. — 3 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des laques au moyen de colorants azoïques obtenus en combinant avec des acides naphtolsulfoniques les diazos de l'acide amidobenzène-o-sulfonique, de ses homologues ou de ses dérivés ; laques allant de l'orangé au rouge bleuâtre.

Description. — Exemple : Mettre en suspension dans 200 kilogrammes d'eau 10 kilogrammes de pâte à 10 °/0 d'hydrate d'alumine. On y ajoute une solution aqueuse de 6 kilogrammes du colorant azoïque, puis on fait couler dans le mélange une solution de chlorure de baryum à 5 °/0.

Procédé de fabrication de l'alizarine, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 344680. — 8 juillet. — 12 septembre. — 10 novembre 1904.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à traiter l'anthraquinone par un alcali en présence d'un oxydant.

Description. — Exemple : Faire dissoudre 20 à 30 kilogrammes de chlorate de sodium dans 100 litres d'eau. On ajoute 300 kilogrammes de soude caustique ou de potasse caustique. On agite et on incorpore 100 kilogrammes d'anthraquinone. Cette bouillie est chauffée à 200° C. au bain d'huile en vase ouvert et, on agite jusqu'à ce qu'ait disparu l'oxydant. On dissout dans l'eau et on fait barboter de l'air pour transformer en anthraquinone, l'oxyanthranol qui a pu se former. On précipite l'alizarine par un lait de chaux.

Procédé de fabrication et de séparation de quinonephénolimide et de quinonenaphtolimide stable, par Farbwerke vormals Lucius, Meister et Brüning, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 339044. — 17 septembre 1903. — 17 septembre 1904. — 20 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le quinonechlorimide obtenu par l'action du chlorure de chaux sur du paraamidophénol en solution chlorhydrique avec du phénol, de l'o-crésol, du m-crésol ou de l'α-naphtol en solution alcaline faible à la température ordinaire ou en chauffant modérément.

Description. — Exemple : 55 parties de phénol sont dissoutes dans 2 000 parties d'eau et 65 parties de soude caustique, on y fait couler peu à peu 71 parties de quinonechlorimide et après avoir remué environ 1 heure, on ajoute 65 parties de soude caustique par petites portions. On précipite par le sel marin sous forme d'aiguilles vertes.

Procédé de fabrication de matières colorantes rouge orangé dérivant du jaune d'acridine, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 339051. — 19 septembre 1903. — 19 septembre 1904. — 20 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de matières colorantes rouge orangé en chauffant à une température élevée les matières colorantes jaune orangé de la série de l'acridinium obtenues par une alcoylation appropriée du jaune d'acridine ou leurs dérivés.

Description. — Exemple : 50 kilogrammes de matières colorantes de la série de l'acridine (selon base) ou son leucodérivé sont dissous dans environ 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° à environ 50° C. de 30 à 50 kilogrammes de formaldéhyde et chauffés. Après refroidissement, la solution est versée dans 1 500 litres d'eau, on ajoute 200 kilogrammes de sel marin, alors une petite quantité de matière colorante est précipitée. On filtre et on précipite complètement la matière colorante par du chlorure de zinc, 100 kilogrammes et autant d'alcali jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide sulfonique soit neutralisée.

Procédé de préparation de nouvelles matières premières et de nouveaux colorants azoïques, par Nuth, Hold et Ruegg. — (Br. 344844. — 16 juillet. — 20 septembre. — 14 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer en acides sulfoniques diazotables la mono-α-naphtylbenzidine et la mono-β-naphtylbenzidine par le traitement de ces deux bases ou de leurs sels avec de l'acide sulfurique ordinaire, de l'acide sulfurique fumant ou tout autre produit pouvant provoquer des sulfonations.

Description. — Exemple : 50 kilogrammes de mono-β-naphtylbenzidine finement pulvérisée sont introduits dans 500 kilogrammes d'acide sulfurique ordinaire. On chauffe à 90-100° C. jusqu'à solubilité dans l'ammoniaque Si on remplace l'acide sulfurique ordinaire par de l'acide fumant, on obtient un acide soluble dans l'eau. Une solution du sel de soude de cet acide contenant 20 kilogrammes de celui-ci est acidulée par un excès d'acide chlorhydrique. on y ajoute de la glace, puis on diazote en faisant coler une dissolution de 3,500 kilogrammes de nitrite de sodium. Le diazo brun rougeâtre est versé dans une solution froide de 17 kilogrammes de β-naptoldisulfonate de sodium (sel R), mélangé avec un excès de carbonate de sodium. On agite pendant quelque temps, il se forme une solution violette qu'on chauffe à l'ébullition et qu'on précipite ensuite avec du sel marin. On filtre, presse et sèche. Teint la laine en bain acide en violet foncé.

Procédé de préparation d'une matière colorante monoazoïque à mordançage (cas I), par Kalle et Cie (All.), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 345083. — 25 juillet. — 29 septembre. — 21 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nitrer l'acide chloracétylanilinesulfo en solution sulfurique.

Le groupe nitré se trouve en p ou méta. Si on chauffe ce produit au bain-marie avec une lessive de soude étendue, le groupe acétylamidé se trouve remplacé par l'oxhydrile et pendant la réaction on obtient un composé amidé dont le dérivé diazoïque donne, avec le β-naphtol, une matière colorante qui, en bain acide, teint directement la laine en brun orangé. Cette nuance se transforme par chromage en noir bleuâtre très résistant.

Description. — Exemple : On nitre 16,3 kil. d'acide chloroacétylanilinesulfonique à 75 °/₀ avec 75 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé auquel on ajoute, à la température de 0° C. environ, 8,3 kil. d'acide nitrique à 37,8 °/₀. Après 10 à 12 heures, on sépare le produit par addition de 80 kilogrammes d'eau glacée, puis on fait bouillir avec 6 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé. On réduit par du polysulfure de sodium. 5 kilogrammes du composé amidé ainsi obtenu sont diazotés avec 1,75 kil. de nitrite et 7,5 kil. d'acide chlorhydrique. Le diazo est ensuite coulé dans une solution de 3,75 kil. de β-naphtol, 3 kilogrammes de lessive de sodium à 40° Bé et 0,750 kil. de carbonate de sodium calciné et 200 litres d'eau.

Procédé de préparation d'une matière colorante disazoïque à mordançage (cas II), par KALLE et Cie (All.), rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 345084. — 25 juillet. — 29 septembre. — 21 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le chlorobenzol en p-sulfo, puis à nitrer à faire bouillir avec des alcalis, et à réduire et à rediazoter le diamido obtenu et à combiner le diazo avec 2 molécules de β-naphtol.

Description. — Exemple : 56 kilogrammes de chlorobenzol sont sulfonés et nitrés, puis chauffer à 125°-130° C. avec 110 kilogrammes de soude à 40° Bé et 400 litres d'eau, puis à laisser refroidir et réduire par le zinc. L'acide amidophénolsulfonique obtenu (18,9 kil. à 100 °/₀) sont nitrés avec 80 kilogrammes d'acide monohydraté à 10°-15° C. et 10 kilogrammes de nitrate de potasse. On agite 3 heures à 15° C., on refroidit par de la glace, on filtre le nitrodérivé. On le dissout dans 150 litres d'eau additionnée de carbonate de soude jusqu'à réaction neutre. On réduit par introduction de 18 kilogrammes de zinc pulvérisé et on sépare l'acide par les procédés connus. 10,2 kil. de l'acide diamidophénylsulfonique, 300 litres d'eau, 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique, on refroidit à environ 50° C., on diazote avec 6 kilogrammes de nitrite de sodium pur. On verse le diazo dans la solution de 15 kilogrammes de β-naphtol, 13 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé, 25 kilogrammes de carbonate de sodium et 500 litres d'eau.

Procédé de préparation de l'acide α-naphtol-o-sulfonique et de matières colorantes à mordançage (cas III), par KALLE et Cie, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 345085. — 25 juillet. — 29 septembre. — 21 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter l'acide 1-naphtol-2-sulfo aux composés diazoïques et des dérivés de l'o-amidophénol.

Description. — Exemple : 14,4 kil. de p-chloroamidophénol sont diazotés de la manière connue. On fait couler le composé diazoïque dans la solution aqueuse de 26 kilogrammes de 1-naphtol-2-sulfonate de sodium, et on ajoute, ensuite, du carbonate de sodium jusqu'à ce que prédomine une réaction faiblement alcaline. On précipite par le sel marin.

Procédé de fabrication d'indophénols, par ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 345099. — 19 juillet. — 30 septembre. — 21 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les nitrosophénols avec des amines aromatiques en présence de l'acide chlorhydrique concentré 14,5 kil. du chlorhydrate d'o-toluidine et 15 kilogrammes de chlorure de zinc dans 200 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 32 °/₀. Le mélange est refroidie et dès que la température est tombée à environ 10° C., on ajoute, en agitant, 12,3 kil. de nitrosophénol en petites portions en évitant que la température de la masse de réaction ne s'élève pas au-dessus de 10 à 15° C. Après que tout le nitrosophénol a disparu, la masse est versée sur de la glace et le produit de la réaction précipité est isolé par filtration.

Procédé pour la fabrication de colorants monoazoïques à mordants, par ŒHLER (All.). — (Br. 345128. — 31 mai. — 1er octobre. — 21 novembre 1904.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à combiner la m-oxydiphénylamine avec des diazonaphtalinesulfos.

Description. — Exemple : Acide naphtonique-m-oxydiphénylamine. 24,5 p. de naphtonate de sodium sont diazotées avec 6,9 p. de nitrite de sodium et 46 parties d'acide chlorhydrique à 20° Bé. On fait couler le produit dans une solution refroidie à la glace de 18,6 p. de m-oxydiphénylamine dans 90 parties de soude caustique à 35° Bé et 200 parties d'eau. On précipite par le sel marin et on sèche et mélange avec 10,6 p. de carbonate sodique.

Procédé pour la production de p-acétamido-o-amidophénol et de colorants monoazoïques teignant sur mordants qui en dérivent, par Léopold CASSELLA (All.).— (Br. 339090.— 9 octobre 1903. — 10 octobre 1904. — 31 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nitrer et à réduire le p-acétamidophénol.

Description. — Exemple : 50 kilogrammes de p-acétamidophénol, 250 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé sont mélangés à 0° C. On ajoute 72 kilogrammes d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique à 60 °/₀. On dilue avec 500 kilogrammes de glace et on réduit le dérivé nitré par de la limaille de fer et de l'acide acétique. 16,6 kil. de p-acétamido-o-amidophénol. 500 litres d'eau, 11 kilogrammes de carbonate de sodium sont refroidis à 0° C., on ajoute 46 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé et 17,2 kil. de nitrite de sodium. Le diazo est versé dans une solution refroidie à la glace faite avec 24 kilogrammes d'acide 1 : 8-amidonaphtol-4-sulfonique et 35 kilogrammes de carbonate sodique. Au bout de 12 heures, le colorant est formé, on précipite par le sel marin.

Procédé de fabrication de matières colorantes soufrées jaunes, jaune orangé à orangé, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning (All.). — (Br. 339096. — 12 octobre 1903. — 12 octobre 1904. — 9 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer 1 molécule de sulfure de carbone avec la m-toluylènediamine ou les produits de décomposition obtenus en chauffant à environ 235° C. les produits de réaction du sulfure de carbone sur la m-toluylènediamine avec du soufre à une température plus élevée (170-250° C.) et en transformant, en produits solubles pour usage industriel, les dérivés de sulfonation obtenus en les chauffant avec des sulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* 73,2 p. de m-toluylènediamine finement pulvérisées sont remuées pendant quelques jours à la température ordinaire avec 45,6 p. de sulfure de carbone et 2 000 parties d'alcool. On prend 120 parties du produit de la réaction, on les introduit peu à peu à 115° C. dans du soufre, 200 parties. On fait monter la température peu à peu à 170-195° C. et on maintient jusqu'à ce que la masse jaune pure ne change plus. Après refroidissement, la masse est pulvérisée et introduite, à environ 80° C., dans deux fois et demie la quantité de sulfure de sodium chauffée jusqu'à fusion. On pousse à 120° C., puis la masse est séchée.

Procédé pour l'obtention de matières colorantes des mélasses, vinasses, jus de betteraves, jus de cannes à sucre et d'autres extraits végétaux, par Wichardt (All.). — (Br. 345440. — 9 août. — 14 octobre. — 30 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter les matières colorantes des mélasses, vinasses, jus de betteraves, jus de cannes à sucre et d'autres extraits végétaux par addition de sels métalliques.

Procédé de fabrication de matières colorantes soufrées jaune pur, jaune orangé à orangé jaune, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 339103. 15 octobre 1903. — 15 octobre 1904. — 14 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à une température élevée, la métatoluylènediamine ou les produits de réaction du sulfure de carbone sur cette amine ou les produits de décomposition obtenus à température élevée avec du soufre en présence de bases aromatiques comme la benzidine ou en présence de formanilide et à transformer les produits en composés solubles par action des sulfures alcalins.

Description — *Exemple :* 1° 25 kilogrammes de m-toluylènediamine sont mélangés avec 37 kilogrammes de benzidine et introduits à 110°-120° C. dans 180 kilogrammes de soufre, chauffés à fusion. On pousse la température à 190-220° C. et on maintient jusqu'à cessation de dégagement de l'hydrogène sulfuré. La masse finement pulvérisée après refroidissement en introduisant à 120-140° C. dans la quantité double de sulfure de sodium. On fond et chauffe jusqu'à siccité. 2° Dans 180 kilogrammes de soufre fondu, on introduit à 110°-130° C. un mélange de 30 parties du produit de la réaction de 1 molécule de sulfure de carbone sur 1 molécule de m-toluylènediamine et 30 parties de benzidine, on termine comme dans (1°) et la matière colorante obtenue (100 parties) sont chauffées avec 225 parties de sulfure de sodium fondu.

Procédé de fabrication de matières colorantes dérivées de l'anthracène, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 339129. — 28 octobre 1903. — 28 octobre 1904. — 2 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser ensemble la 1 : 5 et 1 : 8-aminooxyanthraquinone avec des amines primaires, puis à sulfoner.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes d'aminooxyanthraquinone-1 : 5 ou 1 : 8 en suspension dans l'eau sont chauffés à 60°, on introduit 3 kilogrammes de brome lentement, puis on chauffe à 100°. On obtient le dérivé bromé, on le chauffe avec cinq fois son poids d'aniline au réfrigérant ascendant. La matière colorante est introduite dans cinq fois son poids d'acide sulfurique à 10 $^0/_0$ d'anhydride jusqu'à solubilité dans les alcalis. Teint la laine non mordancée en bleu très pur très solide.

Procédé de préparation d'o-nitro-o-amidoacétyl-p-amidophénol et de colorants azoïques chromostables qui en dérivent, par Cassella (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 339142. — 2 novembre 1903. — 2 novembre 1904. — 2 décembre 1904.)

Objet du brevet. — 1° Nitration du p-acétylamidophénol ; 2° réduction ; 3° préparation d'azoïques, puis combinaisons des diazos avec acides sulfoconjugués des amido ou dioxynaphtols.

Description. — *Exemple :* On introduit à 0° 15 kilogrammes d'acétyl-p-amidophénol dans 7 kilogrammes d'acide sulfurique et on verse cette solution en refroidissant convenablement dans 44 kilogrammes d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique à 30 $^0/_0$. On laisse reposer plusieurs heures. On y ajoute 200 kilogrammes de glace. On transforme en sel de soude qu'on ajoute à la solution de 48 kilogrammes de sulfure de sodium dans 300 litres d'eau à 25° C. Après réduction, on neutralise, puis on sépare le précipité et on purifie. On dissout 2,1 kil. de ce dérivé nitroamidé dans 100 litres d'eau et 35 litres d'acide chlorhydrique à 20° Bé. On transforme en diazo-p 7,2 kil. de nitrite de sodium à 0°, on ajoute le diazo à la solution de 36 kilogrammes d'acide 1 : 8-amidonaphtol-3 : 6-disulfonique et 35 kilogrammes de carbonate sodique, puis on termine comme à l'ordinaire.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Procédé pour l'obtention et la séparation simultanées d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique au moyen d'acide sulfureux, de chlore et d'eau. Consortium für electrochemische Industrie, à Nüremberg. — (Br. allemand 157043, du 17 février 1903.)

On fait agir un mélange de chlore et d'acide sulfureux sur de l'eau en réglant les proportions de façon à obtenir, d'une part, de l'acide sulfurique concentré et exempt d'acide chlorhydrique, d'autre part, du gaz chlorhydrique sec.

Procédé pour l'obtention et la séparation simultanées d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. Consortium für electrochemische Industrie, à Nüremberg. — (Br. allemand 157044, du 3 juin 1903 ; addition au brevet 157043, du 17 février 1903.)

Pour obtenir l'acide chlorhydrique aussi exempt que possible d'acide sulfurique, on emploie un excès de chlore relativement à la quantité d'acide sulfureux.

Procédé pour la production d'oxygène au moyen de chlorure de chaux, avec emploi de substances de contact. Dr Georges F. Jaubert, à Paris. — (Br. allemand 157171, du 6 décembre 1902.)

On fait agir sur la solution de chlorure de chaux un sel de fer et de manganèse au minimum, en même temps qu'un sel de cuivre, de nickel ou de cobalt.

Procédé pour la conservation et le transport de l'acide carbonique à l'état solide. Gebrüder Heyl et Cie et Dr Adolf Wultze, à Charlottenburg. — (Br. allemand 157403, du 12 février 1903.)

1° L'acide carbonique à l'état solide est introduit dans un récipient dans lequel on maintient, au moyen de mélanges réfrigérants, une température située au-dessous du point d'ébullition de l'acide carbonique

2° Le mélange réfrigérant est constamment régénéré en condensant au fur et à mesure les portions évaporées au moyen d'une machine à compression installée dans la chambre qui entoure le récipient.

3° Pour le transport, l'acide carbonique solide est transvasé dans des récipients appropriés sans employer de pression, mais en se servant de réfrigération.

Procédé pour la production d'ammoniaque par voie synthétique. Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, à Berlin. — (Br. allemand 157287, du 12 septembre 1901.)

On fait passer un mélange gazeux contenant de l'hydrogène, de l'oxyde d'azote et de l'oxyde de carbone sur une substance de contact — platine spongieux, etc., — en ayant soin de maintenir la température au-dessous de 80°. Pour accélérer la réaction, on peut encore se servir de la décharge obscure.

Procédé pour l'obtention d'acide cyanhydrique au moyen de composés cyanogénés du fer. Walter Feld, à Hönningen. — (Br. allemand 157490, du 8 août 1902.)

Les composés cyanogénés du fer sont traités par de l'oxyde mercurique ou des sels mercuriques en solution alcaline, le liquide filtré est décomposé par un acide en vue de mettre en liberté l'acide cyanhydrique. Le résidu qui contient, à côté d'hydrate ferrique, l'oxyde de mercure en excès, ainsi que d'autres composés mercuriques, est traité par un chlorure métallique (chlorure d'aluminium, de zinc, de manganèse) qui dissout l'oxyde mercurique avec formation d'hydrate métallique correspondant.

Procédé pour décomposer le carbonate double de magnésie et de potasse qui s'obtient comme produit intermédiaire dans la fabrication de la potasse par le procédé à la magnésie. Deutsche-Werke, à Bernburg. — (Br. allemand 157354, du 29 mai 1903 ; addition au brevet allemand 135329, du 6 octobre 1901.)

Au lieu de la quantité de magnésie calculée d'après l'équation

$$2\,(MgCO^3.\ HKCO^3.\ 4H^2O) + MgO + 2H^2O = 2\,(MgCO^3.\ 4H^2O) + MgCO^3.\ 3\,H^2O + K^2CO^3$$

on peut employer la magnésie en excès pour décomposer le carbonate double.

Procédé pour la production d'alcools aminés répondant à la formule générale $(HO)^2 C^6H^3 CH\,(OH)\,CH^2 AzX^2$). Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 157300, du 25 décembre 1903)

Les alcools aminés répondant à la formule

$$(HO)^2.\ C^6H^3.\ CH\,(OH) - CH^2.\ AzX^2$$

où X représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoolique, s'obtiennent en réduisant les bases cétoniques résultant de la condensation de la pyrocatéchine acétochlorée avec les amines aliphatiques ou l'ammoniaque.

Procédé pour la production d'aldéhydes. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br allemand 157573, du 10 décembre 1903.)

On fait agir les dérivés alcoylohalogénés du magnésium sur l'éther formique à molécules égales.

Procédé pour la production d'acide sulfurique au moyen d'hydrogène sulfuré. The United Alcali Co, à Liverpool. — (Br. allemand 157589, du 10 mai 1902.)

L'hydrogène sulfuré ou le gaz qui en contient est mélangé avec l'air, et le mélange préalablement chauffé est exposé directement à l'action des substances de contact (platine. etc.)

Procédé pour la production de suie. Alfred Geuthe, à Leipsick. — (Br. allemand 157542, du 4 septembre 1903.)

On fait brûler de la naphtaline fondue dans des lampes à mèche, en ayant soin de refroidir par un dispositif approprié la mèche afin d'empêcher la sublimation de la naphtaline.

Procédé pour la production de nitriles d'acides. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. allemand 157617, du 25 octobre 1903.)

Les nitriles répondant à la formule générale

$$R.\ AzH.\ CH\begin{matrix}\diagup CAz \\ \diagdown R'\end{matrix}$$

où R représente un radical aromatique, R' un atome d'hydrogène ou un reste aliphatique ou aromatique, s'obtiennent en chauffant l'acide cyanhydrique en solution aqueuse ou alcoolo-aqueuse avec la base de Schiff résultant de l'action des aldéhydes aromatiques sur les amides aromatiques ou avec les produits de condensation polymoléculaires qui prennent naissance dans l'action des amines aromatiques sur les aldéhydes de la série grasse.

Procédé de contact pour la production d'acide sulfurique. Adolphe Grätzel, à Hanovre. — (Br. allemand 157767, du 15 mars 1903.)

Sur la masse de contact formée par du ferrosilicium granulé et traversée par un courant électrique, on fait arriver l'anhydride sulfureux en présence d'eau. On peut aussi amener en même temps un courant d'air.

Production d'acides gras monochlorés. Fabrique Hugo Blank, à Berlin. — (Br. allemand 157816, du 7 juin 1903.)

Un mélange de chlorure de sulfuryle, d'acides gras et de chlorures ou d'anhydrides des mêmes acides est chauffé à une température située au-dessous du point d'ébullition du chlorure de sulfuryle.

Procédé pour la production d'acide chlorhydrique avec obtention concomitante de produits de la distillation sèche du bois. Bosnische Electricität-Act.-Ges., à Jajce. — (Br. allemand 158086, du 24 avril 1903.)

Le bois, la tourbe, le papier, etc., sont soumis à la distillation sèche dans un courant de chlore à la température de 150 à 350°.

Procédé pour la production de liquides contenant du platine, de l'osmium ou du palladium à l'état colloïdal. Kalle et Cie, à Biebrich-s/R. — (Br. allemand 157172, du 1er novembre 1903.)

Les sels de ces métaux en solution aqueuse sont traités par les sels alcalins de l'acide protalbique en présence d'alcali et d'hydrazine hydratée.

Procédé pour la production de nitriles d'acides. Dr Hans Bucherer, à Dresde. — (Br. allemand 157909, du 14 novembre 1901.)

On fait réagir quantités équimoléculaires d'un aldéhyde, de bisulfite et d'une amine aromatique en solution aqueuse, et on traite les produits de condensation obtenus par le cyanure de potassium ou un autre prussiate. On obtient ainsi des nitriles répondant à la formule générale

$$R.\ AzH.\ CH\begin{matrix}\diagup R' \\ \diagdown CAz\end{matrix}$$

où R représente un radical aromatique, R' un radical aromatique ou un atome d'hydrogène.

Procédé pour la production de nitriles d'acides. Dr Hans Bucherer, à Dresde. — (Br. allemand 157910, du 24 janvier 1902 ; addition au brevet 157909, du 14 novembre 1901.)

Pour obtenir des nitriles répondant à la formule

$$R.\ AzH.\ CH\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CAz\end{matrix}$$

on peut se servir d'aldéhyde acétique à la place d'aldéhyde formique ou d'aldéhydes aromatiques.

Procédé pour l'oxydation des hydrocarbures aromatiques au moyen de composés céritiques en solution acide. Farbwerke vorm Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 158609, du 18 février 1902.)

On fait agir les oxydes de métaux céritiques en présence d'acides sur les hydrocarbures qu'il s'agit d'oxyder.

Procédé pour la production de blanc de plomb. Zdenko Peska, à Prague. — (Br. allemand 158309, du 5 juin 1903.)

Une solution d'acétate ou de nitrate de plomb tenant en suspension de l'oxyde de plomb est traitée pour un courant d'acide carbonique ou de gaz contenant de l'acide carbonique.

Procédé pour la production d'acide arsénieux vitreux. Lorenz Souheur, à Barcelone, Espagne. — (Br. allemand 159541, du 11 août 1903.)

L'arsenic pulvérisé ou granulé est soumis à une pression mécanique.

L'arsenic peut être chauffé au cours de cette opération.

Procédé pour la production de baryte poreuse. SIEMENS et Cie, à Charlottenburg. — (Br. allemand 158950, du 31 mai 1903.)

Le carbonate de baryte qu'il s'agit de transformer par calcination en oxyde de baryum est additionné de nitrate de baryte. On arrive ainsi à abaisser la température de la décomposition du carbonate et à augmenter la porosité du produit.

Procédé pour utiliser les déchets d'acide succinique. Heinrich THIEMANN, à Stolp, en Poméranie. — (Br. allemand 160094, du 1er février 1903.)

Au mélange de résines α et β qui s'obtiennent par les procédés connus au moyen de déchets d'acide succinique, on incorpore d'autres résines à l'effet d'améliorer la qualité de celles-ci.

Production d'oxyde de baryum poreux. H. SCHULZE, à Bernburg. — (Br. anglais 21392, du 5 octobre 1903.)

Lorsqu'on calcine un mélange de carbonate ou de sulfate de baryte et de charbon en présence de nitrate de baryte, on obtient de l'oxyde de baryum poreux. En employant un composé de baryum contenant du carbone, on peut se dispenser d'ajouter du nitrate de baryte.

Traitement des solutions de chlorures et d'oxychlorures alcalins. G.-J. ATKINS, à Tottenham Middlesex et OXYCHLORIDES Co, à Londres. — (Br. anglais 25972, du 27 novembre 1903.)

Les solutions d'oxychlorures et de chlorures alcalins destinées au blanchiment, à la désinfection, etc., sont additionnées de petites quantités de soude ou de potasse caustique, de borax ou de chaux à l'effet de les rendre plus stables.

Perfectionnement à la production d'oxygène. G.-F. JAUBERT, à Paris. — (Br. anglais 26148, du 30 novembre 1903.)

Le chlorure de chaux est intimement mélangé avec du sulfate de cuivre, de nickel ou de cobalt, et la poudre sèche obtenue est traitée par une solution de sulfate de fer ou de manganèse.

Traitement de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique en vue d'éliminer le sulfate de chaux qu'ils renferment. P. DE WILDE, à Bruxelles. — (Br. anglais 25388, du 20 novembre 1903.)

Les acides sont traités par la quantité voulue de chlorure de baryum, de nitrate de baryte ou de carbonate de baryte finement pulvérisé. Le sulfate de baryte précipité est éliminé, lavé et utilisé ultérieurement.

Production de manganate de baryte. A. TIXIER, R. COMBIER et C.-E. ADNET, à Paris. — (Br. anglais 28585, du 29 décembre 1903.)

Le manganate de baryte, poudre violet foncé, insoluble dans l'eau bouillante et extrêmement sensible aux moindres traces d'acide, s'obtient en faisant agir la baryte caustique ou un sel barytique soluble sur une solution aqueuse et bouillante d'un manganate ou d'un permanganate alcalin. Si l'on emploie le chlorure de baryum, il faut ajouter de l'alcali en excès. D'après un autre procédé, on fait passer de l'air exempt d'acide carbonique sur un mélange de bioxyde de manganèse et d'alcali caustique porté au rouge. En traitant par la baryte caustique le liquide vert qui résulte de la lixiviation de la masse calcinée, on obtient le nouveau manganate sous forme de précipité violet. Celui-ci est lavé à l'eau légèrement acidulée pour éliminer les traces d'alcali. Chauffé au rouge, le manganate de baryte se transforme en manganite de baryte $BaMnO^3$ avec dégagement d'oxygène. Sous l'action de l'acide sulfurique, en présence d'un sulfate soluble, le manganate se transforme en permanganate

Production de ferrocyanures alcalins. G.-E. DAVIS, à Knutsford, Cheshire, Angleterre. — (Br. anglais 20069, du 17 septembre 1903.)

La soude caustique nécessaire pour transformer en ferrocyanure de sodium le ferrocyanure double de fer et d'ammonium obtenu d'après le brevet anglais 26566 (1902), est régénérée en traitant par la chaux les liqueurs-mères résultant de la cristallisation du sel sodique.

Production de matières carbonacées. F.-R. DAHMEN et E. HAGYI-RISTIC, à Vienne, Autriche. — (Br. anglais 21967, du 8 octobre 1903.)

Par la distillation sèche à des températures très élevées du goudron, des matières bitumineuses, etc., on obtient un charbon exempt de soufre et de matières minérales. Les matières premières chauffées jusqu'à liquéfaction sont amenées en filets minces dans des cornues en fer chauffées à blanc. Les gaz qui se forment ainsi, sont utilisés pour chauffer les cornues.

Production de sels colloïdaux de métaux lourds. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, ACT.-GES., à Radebeul. — (Br. anglais 19168, du 5 septembre 1903.)

Des sels colloïdaux de métaux lourds s'obtiennent par précipitation de composés insolubles en présence de corps colloïdaux, comme l'albumine, la gomme, etc. C'est ainsi, par exemple, que l'on obtient du chlorure mercureux colloïdal en traitant une solution de nitrate mercureux par le chlorure de sodium en présence d'albumine et purifiant le produit par la dialyse.

Procédé pour la distillation sèche. F.-A. ELFSTRÖM, à Umea. — (Br. suédois 18758, du 9 avril 1903.)

La distillation sèche du bois, de la tourbe, etc., est effectuée dans un courant de vapeur surchauffée. Les gaz qui se dégagent de la cornue sont amenés dans un vase clos qui renferme une solution de sel marin. Les portions huileuses des gaz se condensent à la surface du liquide, tandis que les portions solubles (acide acétique, etc.) sont retenues par celui-ci.

Production d'ammoniaque au moyen de composés azotés organiques. K.-E. FRYKLIND, à Stockholm. — (Br. suédois 18653, du 28 janvier 1903.)

Les matériaux azotés (tourbe, poudrette, etc.) sont traités par la chaux vive, et l'ammoniaque formée

est recueillie. La chaleur résultant de l'hydratation de la chaux vive suffit presque pour effectuer la distillation de l'ammoniaque.

Séparation de gaz. N. M. Ström, à Stockholm. — (Br. suédois 18450, du 8 juillet 1903.)
Le procédé pour la séparation des gaz de l'air repose sur la différence de densité de ceux-ci. L'air est amené dans un centrifuge tournant entouré d'un puissant électro-aimant formant manchon. L'air est donc ainsi soumis à la fois à l'action des forces centrifuges et électro-magnétiques, ce qui permet de recueillir séparément l'oxygène et l'azote.

Concentration de l'acide nitrique. E. Collet, à Christiania. — (Br. norvégien 13925, du 11 août 1904).
L'acide nitrique est traité par un courant d'air chaud qui entraîne la vapeur d'eau en même temps qu'une certaine quantité de vapeur d'acide. Pour récupérer l'acide, on fait passer les vapeurs dans un réfrigérant approprié. Les vapeurs acides qui échappent à la condensation sont arrêtées par le passage à travers un vase chargé de chaux en morceaux.

Procédé de production d'acide nitrique. H. Pauling, à Brandau, Autriche. — (Br. américain 777486, 12 août 1902, 13 décembre 1904.)
L'air chauffé à une température telle que l'ozone et l'acide nitrique soient décomposés (1000° C. environ) est soumis à des décharges électriques, il y a formation de bioxyde d'azote que l'on transforme ensuite en acide nitrique.

Procédé d'obtention d'anhydride sulfurique. H.-S. Blackmore, Mount-Vernon, N.-Y. — (Br. américain 778099. — 11 mai 1903. — 20 décembre 1904.)
Afin d'éviter la décomposition de l'anhydride sulfurique formé, le mélange des gaz est tel que la chaleur produite par l'oxydation de l'acide sulfureux est chimiquement absorbée par une réaction secondaire.

Four à pyrites. W.-B. Simons, à Charlestown, S.-C. — (Br. américain 778149. — 5 décembre 1903. — 20 décembre 1904.)

Transformation de l'acétate de calcium en acétate de sodium. The Grasselli Chemical C°, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 779290. — 5 juillet 1904. — 3 juin 1905.)
On ajoute un excès de sulfate de sodium solide à une solution d'acétate de calcium, puis on ajoute du carbonate de baryum en quantité suffisante pour précipiter tous les sulfates ainsi que les matières organiques, on chauffe en faisant passer un courant d'air dans la solution et fait cristalliser l'acétate de sodium.

Procédé de préparation d'acide chlorhydrique. The Electric Reduction C°, à Buckingham, Canada. — (Br. américain 779998. — 24 octobre 1903. — 10 juin 1905.)
On amène en contact dans une chambre de combustion du chlore et de l'hydrogène, ce dernier en excès sur la quantité théorique de l'un des deux gaz préalablement chauffé à une température inférieure à celle à laquelle la combustion de l'hydrogène ou du chlore commence, puis on recueille les vapeurs d'acide chlorhydrique formées.

Procédé de purification des gaz. W.-O. Felt, à New-York. — (Br. américain 769860. — 19 novembre 1902. — 13 septembre 1904.)
Le gaz d'éclairage est soumis à l'action de la glycérine, puis d'un oxyde.

Procédé de production de carbure d'hydrogène. H.-S. Blackmore, à Mount-Vermon, N.-Y. — (Br. américain 770214. — 16 février 1901. — 13 septembre 1904.)
On chauffe du carbure de fer contenant au moins 9 % de carbone combiné et on fait passer dessus des vapeurs d'hydrocarbures sulfurés tels que les pétroles sulfurés de Lima.

Procédé de traitement des huiles. A.-C. Calkins, à Los Angeles, Cal. — (Br. américain 719681. — 23 septembre 1902. — 6 septembre 1904.)
Les huiles sont traitées par l'acide sulfurique pour précipiter les matières goudronneuses et l'acide sulfureux qui se dégage est envoyé au travers de l'huile pour la blanchir.

Four pour la cokéification de la tourbe de récupération des sous-produits. E. Bremer, à Marinpol, Russie. — (Br. américain 769531. — 7 mai 1903. — 6 septembre 1904.)

Obtention d'huiles de pins. Georgia Pine, Turpentine C°, à New-York. — (Br. américain 771859. — 10 juillet 1903. — 11 octobre 1904.)
Le bois de pin est soumis à la distillation, les huiles sont partiellement condensées et les plus légères traitées à l'état de vapeur par la chaux ou un alcali susceptible d'arrêter les vapeurs d'acide acétique ou de créosote.

Appareil pour la détermination du carbone dans les substances organiques. Eimer et Amend, New-York. — (Br. américain 773529. — 25 février 1903. — 23 octobre 1904.)
La substance est mélangée à un corps oxydant, puis placée en vase clos et allumée au moyen d'un arc électrique. L'acide carbonique est reçu dans une solution de potasse caustique et pesé.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET AUTRES

Procédé pour la production d'un composé solide, pulvérisable et soluble dans l'eau, de dextrine et de d'aldéhyde formique. Dr M. Busch, à Erlangen. — (Br. allemand 155567, du 12 avril 1903.)
On évapore au bain-marie une solution d'aldéhyde formique avec une solution de dextrine et on dessèche la masse visqueuse avec une matière desséchante dans le vide.

Procédé pour la production d'urées cyanodialcoylacétylées. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 156383, du 1er novembre 1903.)

On fait agir des alcoolates métalliques à la température ordinaire sur un mélange d'urée ou de ses dérivés et d'éthers dialcoylcyanacétiques.

Procédé pour la production de produits de condensation d'aldéhydes aliphatiques et d'acide acétique négativement substitué. Dr C. Knoevenagel, à Heidelberg. — (Br. allemand 156560, du 16 décembre 1902.)

La condensation des aldéhydes avec l'acide acétique substitué X. CH^2. CCOH est effectuée au moyen d'ammoniaque ou d'amines substituées en quantité insuffisante pour la neutralisation.

Procédé pour la production de dérivés 2-alcoyloxypyrimidiques. Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie. à Elberfeld. — (Br. allemand 155732, du 14 mars 1903.)

On fait agir les éthers alcoylés de l'isoürée sur les dérivés de l'acide cyanacétique dont l'hydrogène méthylénique a été remplacé par un métal.

Prcédé pour la production de dérivés de la thiopyrimidine. Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 155732, du 14 mars 1903.)

Ces dérivés s'obtiennent en faisant agir la thioürée ou ses dérivés monoalcoylés sur les éthers cyanacétiques contenant un atome de métal dans le groupe méthylénique.

Procédé pour la production de sels de peptone à acide halogéné purs. Kalle et Cie, à Biebrich-s/R. — (Br. allemand 156399, du 29 novembre 1903.)

Les produits,qui s'obtiennent en faisant agir les acides halogénés sur la peptone du commerce,sont purifiés au moyen de carbonates alcalins,dont on ajoute une quantité suffisante pour neutraliser le liquide.

Procédé pour la production de 8-aminothéophylline et de ses dérivés alcoylés ou arylés. C.-F. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 156900. du 2 septembre 1903.)

On obtient ces dérivés en faisant agir l'ammoniaque ou les amines sur la 8-chlorothéophylline.

Procédé pour la production de dérivés 8-aminés de la paraxanthine. C.-F. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 156901, du 2 septembre 1903 ; addition au brevet 156900, du 2 septembre 1903.)

Par l'action de l'ammoniaque ou des amines sur la 8-chloroparaxanthine, on obtient des dérivés 8-aminés de la paraxanthine.

Procédé pour la purification des composés phosphorés organiques et assimilables qui sont contenus dans la plupart des aliments végétaux. Dr Swigel Posternack, à Paris. — (Br. allemand 155798, du 5 août 1903.)

Les solutions brutes sont purifiées par l'action d'un agent oxydant.

Procédé pour la production d'acides iminobarbituriques C-C-dialcoylés. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 156384, du 12 juillet 1903.)

Ces acides s'obtiennent par l'action d'alcoolates métalliques sur l'urée et les éthers dialcoylcyanacétiques.

Procédé pour la production d'acide barbiturique et de ses homologues. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 156385, du 12 juillet 1903.)

L'acide iminobarbiturique (2,6-dioxy-4-aminopyrimidine) ou ses dérivés sont chauffés avec des acides aqueux.

Procédé pour la production de p-p'-diamidoformyl (ou acétyl-diphénylamine. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 156388, du 2 août 1902.)

Le procédé repose sur la réduction de la p-p'-dinitroformyl (ou acétyle) diphénylamine par le fer en présence de peu d'acide et sur la transformation de la base en sulfate aisément soluble.

Procédé pour la production de composés doubles de phénolates alcalins et de phénols. Dr Curt Gentsch, à Bohwinkel, arrondissement de Mettmann. — (Br. allemand 156761, du 18 juillet 1903.)

1° On fait agir les phénols dissous dans un liquide organique approprié sur les carbonates alcalins, les alcalis caustiques ou les phénolates alcalins ;

2° Pour isoler les phénols des composés cristallins obtenus suivant la spécification 1°, on a recours à la dissolution fractionnée des produits dans différents dissolvants.

Procédé pour la production d'une saponine non toxique au moyen d'écorce, de feuilles, de branches et de racines de Bulnesia Sarimenti et Guayacum officinale. E. Merk, à Darmstadt. — (Br. allemand 156954, du 13 février 1903.)

L'extrait aqueux des plantes est traité par l'acétate de plomb pour précipiter la saponine acide, la portion filtrée est additionnée d'acétate de plomb basique et le précipité obtenu est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Procédé pour la production d'acétylhydroperoxyde en solution aqueuse. Parke, Davis et Cie, à Détroit, Etats-Unis. — (Br. allemand 156998, du 5 mars 1902.)

Pour obtenir l'acétylhydroperoxyde en solution aqueuse, on décompose par l'eau le benzoylacétylperoxyde.

Procédé pour la production de bétaïne et de sels de bétaïne au moyen de mélasse et autres résidus de la fabrication de sucre, Dr Carl Stiepel, à Berlin. — (Br. allemand 157173, du 4 mars 1904.)

Ce procédé consiste à épuiser à froid par l'alcool la mélasse et les résidus et à purifier par les procédés usuels la bétaïne et ses sels contenus dans l'extrait alcoolique.

Procédé pour la production de pansements antiseptiques conservant l'humidité. Karl Geiringer, à Vienne. — (Br. allemand 157133, du 30 mai 1903.)

Pour rendre la toile apte à conserver l'humidité, on l'imbibe d'une solution de gomme végétale.

Procédé pour la production de savons médicamenteux aisément résorbables. Dr Rudolf Reiss, à Charlottenburg. — (Br. allemand 157385, du 10 avril 1903 ; addition au brevet allemand 154548, du 26 juin 1902.)

A la place d'acide salicylique, on peut employer d'autres substances qui décomposent les savons alcalins en présence d'eau (sublimé, acide benzoïque, acide quinique, etc.)

Procédé pour la production de m-tolylsemicarbazide. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 157572, du 9 décembre 1903.)

On fait agir la m-tolylhydrazine ou ses sels sur l'urée, l'uréthane ou l'acide cyanique ou sur leurs sels.

Procédé pour la production de composés doubles cristallins de phénolates alcalins et de phénols. Dr Curt Gentsch, à Vohwinkel, arrondissement de Mettmann. — (Br. allemand 157616, du 22 septembre 1903 ; addition au brevet 156761, du 18 juillet 1903.)

La production de composés doubles de phénolates alcalins et de phénols décrite dans le principal brevet peut aussi être effectuée en l'absence de dissolvant.

Procédé pour l'obtention de produits à base de sels de mercure solubles dans l'eau et n'attaquant pas les métaux. Max Emmel, à Munich. — (Br. allemand 157663, du 31 octobre 1903 ; addition au brevet 121656, du 22 novembre 1898.)

Le procédé décrit dans le brevet 121656 est modifié en ce sens qu'à la place de carbonates ou de bicarbonates alcalins, on emploie les alcalis caustiques pour la préparation de produits à base de cyanure de mercure, d'oxycyanure de mercure ou de paraphénolsulfonate de mercure.

Procédé pour la production d'éthers oxacides des alcamines. Chininfabrik Braunschweig, Buchler et Cie, à Brunscwick. — (Br. allemand 157693, du 3 mars 1903.)

Les dérivés acidylés des éthers des oxacides, obtenus suivant le procédé décrit dans le brevet 151189, sont soumis à l'action des acides ou des agents analogues.

Procédé pour l'obtention d'un produit de condensation de phénol et d'aldéhyde formique. Fritz Henschve, à Müncheberg. — (Br. allemand 157553, du 22 janvier 1903.)

On fait agir une solution à 40 % d'aldéhyde formique à 100° sous pression et en présence d'un alcali sur le phénol et on continue de chauffer jusqu'à disparition de l'odeur de phénol. Par l'addition d'un acide, on obtient un corps insoluble dans l'eau.

Procédé pour l'obtention d'un composé d'iode, de phénol et d'aldéhyde formique. Fritz Henschke, à Müncheberg. — (Br. allemand 157554, du 6 octobre 1903.)

Le produit de condensation de phénol et d'aldéhyde formique obtenu d'après le procédé décrit dans le brevet 157553 est traité par l'iode en solution alcaline. Le composé iodé est précipité par l'addition d'un acide à la solution alcaline.

Procédé pour la production de nitriles d'acides. Dr Hans Bucherer, à Dresde. — (Br. allemand 157710, du 28 janvier 1902.)

Sur un mélange d'amines aromatiques et de cyanure, on fait agir un aldéhyde ou une cétone, le tout en proportions moléculaires.

Procédé pour la production de nitriles acides. Dr Hans Bucherer, à Dresde. — (Br. allemand 157840, du 4 novembre 1901.)

Les nitriles répondant à la formule générale :

$$R.\ AzH.\ CH\begin{cases} R' \\ CAz \end{cases}$$

(où R représente un aryle, R' un aryle ou un atome d'hydrogène) s'obtiennent en traitant les composés bisulfitiques de la base de Schiff :

$$RAz = CHR'.\ NaHSO^3$$

par des cyanures en solution aqueuse.

Procédé pour la production de méthyloamides. Dr Alfred Einhorn, à Munich. — (Br. allemand 158088, du 23 septembre 1902.)

On fait agir pendant peu de temps l'aldéhyde formique sur les amides d'acides aromatiques en présence d'un acide.

Procédé pour la production de bromacétamides dialcoylées. Kalle et Cie, à Biebrich-s/R. — (Br. allemand 158220, du 10 décembre 1903.)

Les bromacétamides dialcoylées répondant à la formule générale :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CBr.\ CO,\ AzH^2 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CBr.\ C\begin{cases} AzH \\ OH \end{cases}$$

(où R et R' représentent les radicaux éthyle et propyle) s'obtiennent en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur les acides acétiques dialcoylés en vue de transformer ceux-ci en chlorures d'acides, remplaçant l'hydrogène par le brome et introduisant le groupe amide à la place du chlore par l'action de l'ammoniac.

Procédé pour la production de C-C-dialcoyl-2, 4-diimino-6-oxypyrimidines. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 158592, du 26 septembre 1903.)
On fait agir les éthers de l'acide dialcoylcyanacétique sur la guanidine en présence d'alcoolates alcalins.

Procédé pour la production d'éthers d'acides acétylènecarboniques. Charles Moureu, à Paris. — (Br. allemand 158282, du 29 janvier 1902 ; addition au brevet 133631, du 8 janvier 1901.)
Le procédé, décrit dans le brevet 133631, est modifié en ce sens qu'à la place de l'acide heptinecarbonique et de l'acide octinecarbonique d'autres acides acétylènecarboniques des séries en C^7 jusqu'à C^{12} sont employés.

Procédé pour la production de sels d'apomorphinium alcoylé, aisément solubles et stables. Dr Robert Pschorr, à Berlin. — (Br. allemand 158620, du 30 juillet 1903.)
Les dérivés iodoalcoylés de l'apomorphinium sont traités par les sels de métaux lourds, ou les bases libres sont traitées par les acides correspondants (l'acide iodhydrique excepté).

Procédé pour la production de diiminothiopyrimidine et de ses dérivés alcoylés. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 158621, du 27 octobre 1903.)
On condense la thioürée avec le nitrile malonique ou ses dérivés au moyen d'agents de condensation alcalins.

Procédé pour la production d'acides CC-dialcoyliminobarbituriques (CC-dialcoylmalonylguanidine). E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 158890, du 31 octobre 1903.)
On traite la guanidine par le chlorure de malonyle CC-dialcoylés.

Procédé pour la production d'acide méthylénoxyuvitinique. Chemische Fabrik auf Actien vorm. C. Schering, à Berlin. — (Br. allemand 158716, du 13 décembre 1902.)
On fait agir l'aldéhyde formique sur l'acide oxyuvitinique.

Procédé pour la production de dérivés cyanés de la pyrimidine. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 158591, du 16 septembre 1903.)
On condense le dicyanodiamide avec l'éther acétique, l'éther malonique, l'éther cyanacétique au moyen d'agents de condensation alcalins.

Procédé pour la production d'endiiminotriazols. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 159692, du 6 mars 1904.)
Les aminoguanidines triacydilées sont condensées avec les éthers carbonés ou leurs dérivés chlorés.

Procédé pour la production de corps gras bromés et iodés stables. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 159748, du 4 septembre 1902.)
Au lieu d'employer le chlorure de brome et le chlorure d'iode, on fait agir sur les corps gras le brome et l'iode en présence d'un agent réducteur (à l'exception de l'hydrogène sulfuré).

Procédé pour l'obtention de composés phosphorés assimilables contenus dans la plupart des aliments végétaux. Dr Swigel Posternack, à Paris. — (Br. allemand 159749, du 5 août 1903 ; addition au brevet 147968, du 21 février 1902.)
Au lieu d'épuiser les matériaux par les acides minéraux, on emploie les acides organiques, les acides citrique, formique, lactique, oxalique, ainsi que les acides sulfoniques de la série benzénique et naphtalénique.

Production de savons antiseptiques non corrosifs. H. Geissler et H. Bauer, à Stuttgart. — (Br. anglais 22580, du 19 octobre 1903.)
On fait un mélange de savon et de perborates alcalins ou de percarbonate de potasse. Le produit a une action antiseptique et décolorante. Les sels sont ajoutés à l'état de poudre.

Production de composés de la substance active de la capsule surrénale. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. anglais 24723, du 13 novembre 1903.)
La substance active de la capsule surrénale est dissoute dans une solution d'acide borique ou de phénylborique.

Formiate d'ammonium. Harry Pauling à Brandau, Autriche. — (Br. américain 776543. — 2 avril 1902. — 6 décembre 1904.)
On fait réagir, en présence de substances de contact poreuses, des décharges électriques non lumineuses sur un mélange gazeux renfermant de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

Appareil pour la production du chlorure de méthyle. M. E. Douane, à Paris. — (Br. américain 777406. — 15 septembre. — 13 décembre 1904.)

Alcool butylique tertiaire halogéné. T. B. Aldrich et C. P. Beckwith, Détroit. — (Br. américain 777712. — 17 octobre 1902. — 20 décembre 1904.)
On mélange une cétone avec un produit de substitution halogéné, on refroidit à 0° C, et on fait passer au travers d'un même constituant un agent de condensation susceptible d'absorber la chaleur occasionnée par la réaction. On peut augmenter le refroidissement par addition de cétone. On neutralise le produit de la réaction et purifie par distillation.

Iodoxyanisol. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning. — (Br. américain 777962. — 10 août. — 20 décembre 1904.)
L'iodoxyanisol est obtenu par oxydation de l'iodoanisol. Il a pour formule

$$C^6H^4OCH^3IO^2$$

il se présente sous la forme de feuillets bleus fusibles s'enflammant à 225° C. environ. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, il est insoluble dans l'alcool et l'éther et cristallise facilement de l'acide acétique et formique.

Amidon soluble. C. F. Cross, à Londres et John Traquair, à Paisley. — (Br. américain 778173. — 29 novembre 1902. — 20 décembre 1904.)

L'amidon est préalablement desséché à une température de 80 à 100° C, puis humecté avec au moins 10 % de son poids d'un acide monocarboxylique anhydre tel que l'acide acétique anhydre, puis on chauffe, lave et sèche. On obtient ainsi un produit complètement soluble dans l'eau bouillante, formant une solution claire qui ne se prend pas en masse par refroidissement, résiste bien aux ferments et fournit en séchant une pellicule élastique.

Acétyl-salicyl-phénétidine. S. L. Summers, à Philadelphie. — (Br. américain 778556. — 11 avril. — 27 décembre 1904.)

On fait réagir l'acide acétylsalicylique sur la phénétidine pure en solution dans le xylène, on chauffe le mélange jusqu'à dissolution complète, laisse refroidir et sépare les cristaux formés.

Procédé d'obtention de nitriles acides. Badische Anilin und Soda Fabrik à Ludwigshafen. — (Br. am. 778656. — 22 décembre 1903. — 27 décembre 1904.)

On obtient des nitriles acides de la formule générale

$$R - AzH - CH\begin{cases} CAz \\ R' \end{cases}$$

dans laquelle R représente un radical de carbure aromatique en chauffant avec de l'acide cyanhydrique une base de Schiff qui peut être obtenue au moyen d'une base aromatique et d'un aldéhyde aliphatique.

On obtient un nitrile acide de la formule :

$$C^6H^5 - AzH - CH\begin{cases} CAz \\ H \end{cases}$$

en chauffant l'anhydro-formaldéhyde-aniline avec une solution alcoolique étendue d'acide cyanhydrique.

Chloral-acétone-chloroforme. F. Hoffmann-Laroche, à Bâle. — (Br. américain 778277. — 20 mai. — 27 décembre 1904.)

Ce nouveau produit est obtenu en chauffant de l'hydrate de chloral avec de l'acétone-chloroforme. Le produit formé est dissous à chaud, dans un solvant approprié d'où il se dépose par refroidissement en cristaux fusibles à 65° C, ayant pour formule $C^6H^2O^2Cl^6$. Il a une légère odeur et un goût rappelant, le camphre, il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool dilué, susceptible d'être sublimé par un chauffage modéré, il réduit les solutions de permanganate et l'acide sulfurique le décompose à froid en chloral et acétone-chloroforme.

Procédé d'obtention de dialkylcarbinols. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 777743. — 21 mai. — 27 décembre 1904.)

On obtient un diméthylcarbinol dérivé de l'acide cyclocitrilidène acétique en traitant cet acide ou ses sels par le produit d'addition de magnésium-bromure de méthyle et un éther, puis décomposant le produit de la réaction.

Acides dialkylbarbituriques. Chemische Fabrik auf Actien, Berlin. — (Br. américain 780241. — 27 septembre 1904. — 17 janvier 1905.)

On oxyde en présence d'acides les guanidines dialkylmaloniques correspondantes.

Procédé d'oxydation des groupes méthyliques dans les hydrocarbures aromatiques. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 780404. — 22 septembre 1903. — 17 janvier 1905).

Le groupe méthylique dans l'orthonitrotoluène par exemple peut être transformé en groupe CHO par traitement au moyen d'une solution acide de persulfite de manganèse.

Procédé de production d'un dérivé de la morphine. J. D. Riedel, à Berlin. — (Br. américain 780619. — 20 octobre 1904. — 24 janvier 1905.)

On chauffe à 50-60° C. en vase clos et pendant plusieurs heures une solution alcoolique renfermant une molécule de morphine, une molécule d'alcali et deux molécules de bromure de méthyle. On laisse refroidir, reprend par l'alcool qui abandonne par vaporisation un produit que l'on purifie par cristallisation répétée, dans l'eau chaude ; il a pour formule $C^{18}H^{21}AzO^3$ $(BrCH^3)$ il fond à 261°C. cristallise facilement, très soluble dans l'eau, modérément soluble dans l'alcool méthylique chaud, peu soluble dans l'acétone, insoluble dans l'éther et la benzine ; c'est un corps neutre à saveur amère, susceptible de donner avec l'acide picrique un précipité cristallin jaune, avec le bichlorure de mercure un précipité blanc jaunâtre et avec l'acide phosphomolybdique un précipité couleur chair. L'acide sulfurique le décompose en libérant de l'acide bromhydrique.

Obtention de crème de tartre. Zéno Ciapetti, à Strada, Italie. — (Br. américain 780976. — 12 novembre 1903. — 31 janvier 1905.)

Le marc est placé en vase clos, traité par un courant de vapeur pour chasser l'alcool, puis par l'acide sulfureux, on filtre la solution qui renferme du bisulfite de potassium et de l'acide tartrique et on la décompose par la chaleur en anhydride sulfureux et crème de tartre.

Procédé de production d'acides gras. O. Liebreich, à Berlin. — (Br. américain 778980. — 26 décembre. — 3 janvier 1905.)

Les corps gras constitués par des glycérides d'acides gras sont traités par des bases aromatiques de façon à former un sel de la base et de la glycérine, puis on traite ce sel par de l'acide sulfurique de façon à obtenir le sulfate de la base et l'acide gras libre.

α-β-méthylionone. R. Schmidt, à Holzminden. — (Br. américain. — 12 septembre 1903. — 3 janvier 1905.)

On chauffe la méthylionone avec une solution de bisulfite, on sépare l'huile insoluble et la purifie. L'α-β-méthylionone ainsi obtenue est une huile odorante susceptible d'être employée en parfumerie, elle bout à 135-140° C. sous une pression de 20 millimètres ; sa densité à 20° C. est de 0,931 et son indice de réfraction à la même température de 1,5003, sa semicarbazone fond à 202° C. et sa bromophénylhydrazone à 124-125° C.

Obtention de camphre et d'éthers du bornéol. Chemische Fabrik von Heyden, à Radebenl, près Dresde. — (Br. américain 779377. — 9 décembre 1903. — 3 janvier 1905.)

On obtient des éthers bornyliques et isobornyliques des acides aromatiques monoxycarboniques en chauffant ces derniers avec des terpènes. Ces éthers ont la composition

$$C^{10}H^{17}OCO - R - OH$$

R représentant un noyau aromatique. Ils possèdent les propriétés suivantes : ce sont des substances huileuses insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, plus facilement solubles dans le benzène, l'éther, le chloroforme, l'huile d'olive, ayant un léger goût et une légère odeur, se décomposant partiellement par distillation et donnant des sels alcalins par addition de lessives caustiques, l'hydrogène de l'hydroxyle dans la formule ci-dessus étant remplacé par un métal alcalin. Les alcalis chauds les décomposent en formant un bornéol et en acide monoxylcarbonique aromatique. Les bornéols ainsi obtenus peuvent être transformés en camphre par les oxydants.

ELECTROCHIMIE

Procédé pour la production de composés de silicium, de bore, d'aluminium, etc. Edward Jungst et Rudolf Mewes, à Berlin. — (Br. allemand 157615, du 4 février 1902.)

On chauffe au four électrique des halogénures métalliques peu fusibles avec des métaux ou des métalloïdes dont les composés halogénés sont plus volatils que les composés halogénés employés (silicium, bore, aluminium, phosphore, chrome, etc.

Procédé pour la production d'électrodes avec addition de graphite à la masse active. Thomas Alva Edison, à Llewellyn Park, Essex, Etats-Unis. — (Br. allemand 156713, du 22 mai 1901 ; *addition au brevet 147468, du 6 février 1901.*)

La masse active finement divisée est comprimée avec le graphite, le gâteau obtenu est de nouveau concassé et l'opération est répétée plusieurs fois en vue d'augmenter la conductibilité de l'électrode.

Accumulateur électrique avec électrolyte alcalin inaltérable. Thomas Alva Edison, à Llewellyn Park, Etats-Unis. — (Br. allemand 157290, du 6 février 1901.)

Le pôle positif formé par un composé oxygéné du nickel fonctionne comme dépolarisateur, le pôle négatif est constitué par un oxyde métallique pratiquement insoluble dans l'électrolyte alcalin. A l'état chargé, la masse active du pôle négatif est formée par des oxydes inférieurs de fer ou par du fer métallique ou encore par un mélange d'oxydes inférieurs et de fer.

Procédé pour la production de sulfate de cuivre pur, avec obtention concomitante d'alcali caustique et d'acide chlorhydrique par électrolyse. Henri Michel Granier, à Asnières, Seine. — (Br. allemand 156354, du 16 avril 1903.)

L'électrolyte est formée, à la cathode, par une solution de chlorure alcalin, et à l'anode, par le même liquide contenant une solution de chlorure cuivreux. Comme anode, on emploie du cuivre ou un alliage de cuivre.

Procédé pour la production d'électrodes aux fins de l'électrolyse. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Francfort-sur-le-Mein. — (Br. allemand 157122, du 26 mars 1902.)

Ces électrodes s'obtiendront en coulant dans des moules appropriés de l'oxyde de fer non magnétique fondu au four électrique.

Masse active pour accumulateurs électriques avec électrolyte inaltérable. Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand 158800, du 17 octobre 1900.)

La masse active est formée par des oxydes ou des hydrates d'oxyde métallique additionnés de graphite sous forme de granules. Pour augmenter l'efficacité de la masse, les granules de graphite sont recouvertes électrolytiquement d'une couche mince de métal inattaquable par l'électrolyte (nickel.)

Electrode en nickel pour accumulateurs électriques alcalins. Dr Max Roloff et Harry Wehrlin, à Hagen. — (Br. allemand 159393, du 7 juin 1903.)

La masse active s'obtient en précipitant un sel de nickel en présence de 1/5 gramme-molécule d'un sel d'argent. L'oxyde hydraté de nickel formé est particulièrement apte à se charger d'électricité.

Procédé pour la production de chlorates alcalins ou alcalino-terreux par l'électrolyse. Dr Hans Landolt, à Turgi, Suisse. — (Br. allemand 159747, du 31 mai 1904.)
Les solutions de chlorures soumises à l'électrolyse sont additionnées de chlorure de chaux dans le but de former sur la cathode un enduit de chaux qui empêche la réduction, et d'accélérer la formation d'acide hypochloreux sur l'anode.

Procédé pour la production électrolytique de couches de peroxyde de plomb sur les plaques à grande surface pour accumulateurs. Dr Julius Diamant, à Raab, Hongrie. — (Br. allemand 157195, du 26 mars 1903.)
L'électrolyte est additionnée de dérivés sulfonés ou oxysulfonés de la série du méthane.

Procédé pour la production électrolytique directe de cuivre pur avec emploi d'une anode en sulfure de cuivre et d'une solution acide de sulfate de cuivre comme électrolyte. Dr Wilhelm Borchers, à Aix-la-Chapelle, Rudolf Franke, à Eisleben et Dr Emil Guntzer, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 160046, du 5 octobre 1904.)
Les matériaux employés comme anode doivent contenir 72 $^0/_0$ au moins de cuivre. Il est bon d'augmenter la teneur en cuivre jusqu'à 78 $^0/_0$.

Production électrolytique d'étain et d'autres métaux. F. E. Clot, à Francfort-sur-le-Mein. — (Br. anglais 25500, du 23 novembre 1903.)
L'électrolyte est formée par une solution neutre de chlorure d'étain avec une proportion de chlorure d'ammonium plus que suffisante pour former le sel double $SnCl^4 \, 2AzH^4Cl$, et par un acide organique (acide butyrique, oxybutyrique, lactique, oxalique, etc.

Procédé pour la précipitation électrolytique de métaux sur l'aluminium. J. Creewick et H. Shan, à Sheffield. — (Br. anglais 21609, du 8 octobre 1903.)
Les objets en aluminium sont plongés dans une solution de chlorure d'étain et d'alun ammoniacal. Une couche d'étain se dépose à la surface de l'objet.

Fabrication de blanc de plomb. J. Oettli, à Lausanne. — (Br. américain 771024. — 6 juillet 1903. — 27 septembre 1904.)
On dissout électrolytiquement une électrode de plomb dans un électrolyte formé d'une solution de sel ordinaire à 1 $^0/_0$ maintenu à une température d'environ 15°C., le courant n'excédant pas l'ampère par décimètre carré.

Fabrication de blanc de zinc. J. Oettli, à Lausanne. — (Br. américain 771025. — 6 juillet 1903. — 27 septembre 1904.)
Des plaques de zinc sont traitées par un courant électrique de 10 ampères par décimètre carré, dans un électrolyte constitué par une solution de sulfate de sodium à 1 $^0/_0$ maintenue à 60° C.

Traitement de la farine. J. M. William, à Guthrie. Okl. — (Br. américain 769522. — 23 octobre 1903. — 6 septembre 1904.)
On décompose par un électrolyte un liquide oxygéné et on envoie le produit gazeux pur ou mélangé d'air sur la farine que l'on désire blanchir.

Procédé d'obtention d'étain, de chlore et de soude. The Willson Aluminium C°, à New-York, N.-Y. — (Br. américain 771646. — 29 juillet 1903. — 4 octobre 1904.)
On électrolyse une solution de chlorure de sodium en présence d'oxyde d'étain, il se dégage du chlore et le sodium formé réduit l'oxyde d'étain en formant de l'étain métallique et de l'oxyde de sodium que l'on sépare ; le bain est alimenté de chlorure de sodium et d'oxyde d'étain.

Appareil pour la production électrolytique des alcalis en passant par un amalgame. American electrolytic C°. — (Br. américain 771833. — 30 janvier 1903. — 11 octobre 1904.)

Procédé pour produire électrolytiquement une couche de peroxyde de plomb sur la surface des plaques d'accumulateurs. Julius Diamant, à Raab. — (Br. américain 774049. — 4 janvier. — 1er novembre 1904.)
On ajoute à l'électrolyte un mélange d'acide méthylsulfonique et d'un acide oxysulfonique.

Appareil électrolytique. Arthur Brichaux, à Bruxelles. The Solvay Process C°, à Syracuse, N.-Y. — (Br. américain 774230. — 4 octobre 1898. — 8 novembre 1904.)

Procédé électrolytique pour la production d'aluminium. H. S. Blachmore, à Mount Vernon, N.-Y. — (Br. américain 775060. — 22 août. — 15 novembre 1904.)
On dissout et liquéfie de l'oxyde d'aluminium en l'introduisant dans un bain fondu renfermant de la lithine et on électrolyse.

Obtention d'hydrate de baryum. Harrison Bros et C°, à Philadelphie. — (Br. américain 775752. — 5 septembre 1903. — 22 novembre 1904.)
On électrolyse une solution concentrée de sulfure de baryum dans une cuve à diaphragme poreux. Il se forme un peu d'hydrate à la cathode mais la plus grande partie se forme à l'anode en même temps que des polysulfures.

Méthode pour transformer en énergie électrique l'énergie calorique. Hugo Jones, à Chicago. — (Br. américain 775472. — 18 novembre 1901. — 22 novembre 1904.)
Dans une cellule électrique on oxyde à haute température un métal constituant la plaque positive, tandis que la plaque négative est constituée par du charbon, il s'établit un courant électrique. Le métal oxydé est ensuite réduit au moyen d'un des gaz formés pendant la réaction.

Procédé d'extraction de l'or. H. R. Cassel, à Londres. — (Br. américain 775597. — 22 mai 1903. 22 novembre 1904.)

Les minerais pulvérisés sont agités dans un électrolyte renfermant un cyanure, un bromure et un chlorure traversé par un courant de haute densité dépassant 10 ampères par pied carré de surface, d'anode, l'or est transformé en cyanure soluble et après l'avoir précipité de la solution on renvoie cette dernière à l'électrolyseur.

Production de pâte à papier. Isidore Kitser, à Philadelphie. — (Br. américain 775829. — 1er mai 1903. — 22 novembre 1904.)

Les fibres sont traitées à chaud et sous pression par une solution saline pendant un temps déterminé, puis ensuite par un courant électrique qui constitue la solution saline.

MATIÈRES ALIMENTAIRES

Extraction d'une albumine soluble du lait écrémé. Ch. Lewis, à Toronto, Can. — (Br. américain 765898. — 14 novembre 1902. — 26 juillet 1904.)

On obtient au moyen du lait une substance alimentaire concentrée en séparant d'abord par un moyen quelconque les matières grasses, puis précipitant la caséine au moyen de l'alcool. Le précipité est pressé puis finement divisé et desséché à une température inférieure à 149° Fahr.

Procédé de purification des sirops. N. Kowalski, à Varsovie. — (Br. américain 768130. — 3 mars 1902. — 23 août 1904.)

On ajoute au sirop ou mélasse du phénol qui se combine aux impuretés, puis on traite par un agent de blanchiment.

Amélioration dans la fabrication des fromages de Roquefort. A. Trillat, à Paris. — (Br. américain 770030. — 24 mai. — 13 septembre 1904.)

Le lait est additionné, avant sa transformation en fromage, de pain moisi, pulvérisé et compressé.

Traitement des mélasses de betteraves. M. Roessler, à Berlin et A. Shaer, à Holland Mich. — (Br. américain 770700. — 30 janvier. — 20 septembre 1904.)

Après osmose on traite par l'acide phosphorique, sature l'excès au moyen d'une terre alcaline, traite ensuite par l'acide carbonique ou l'anhydride sulfureux et mélange aux sirops qui doivent être concentrés dans l'appareil à cuire.

Production de sucre de lait. S. R. Kennedy, à Philadelphie, P. — (Br. américain 772517. — 8 août 1903. — 18 octobre 1904.)

Le lait est amené à une concentration de 11 à 27° Bé, puis refroidi à 0° C. de façon à faire cristalliser le sucre, les cristaux sont essorés et lavés avec une eau alcaline froide qui dissout les sels que l'on peut extraire ultérieurement.

Procédé d'obtention d'une substance nutritive au moyen du sang. J. Hofmeier, à Vienne. — (Br. américain 778783. — 25 juillet 1903. — 27 décembre 1904.)

Le sang coagulé est chauffé avec une solution alcaline à une température de 60 à 90° C. jusqu'à ce qu'une prise d'essai démontre que l'albuminate précipité de ce liquide au moyen d'un acide ne produit plus de flocons lorsqu'on le met à digérer avec du suc gastrique artificiel. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la précipitation de l'albuminate soit complète, on sépare par filtration, presse et sèche à basse température.

Purification des jus sucrés. Henriette Breyer, à Kogel, Autriche-Hongrie. — (Br. américain 779261. — 25 août 1904. — 3 janvier 1905.)

Les jus sucrés bruts sont chauffés à 80° C. environ et additionnés d'un mélange formé de 2 parties d'hydroxyde de calcium et 1 partie de brique pilée de façon à ce que pour 100 parties de betteraves il y ait plus de 1 partie de ce mélange, on agite et envoie de l'acide carbonique dans le jus.

Substance adhésive. H. K. Brooks, à Bellows Falls, V. — (Br. américain 779583. — 24 décembre 1904. — 10 janvier 1905.)

On soumet un mélange de fécule, de persulfate d'ammoniaque, d'acide sulfurique, d'eau à l'action de la chaleur, puis on ajoute du borax.

Stérilisation des substances organiques. Carl Budde, à Copenhague, Dan. — (Br. américain 779637. — 3 novembre 1902. — 10 janvier 1905.)

Les matières alimentaires renfermant des enzymes peuvent être stérilisées par chauffage, en présence de peroxyde d'hydrogène, à une température supérieure à 40° C. et inférieure à celle à laquelle les enzymes sont rendues inactives, on ajoute ensuite une substance organique pour décomposer l'excès de peroxyde.

Procédé de traitement des plantes sacchariféres. Carl Steffen, à Vienne, Autriche. — (Br. américain 779816. — 16 septembre 1902. — 10 janvier 1905.)

Les plantes sacchariféres, telles que la canne à sucre et la betterave sont désintégrées, puis traitées par une solution sucrée chaude en quantité suffisante pour élever rapidement la température de la plante de façon à déformer et ouvrir les cellules et tuer les organismes nuisibles.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Procédé pour garnir de fonte les objets en fer forgé. Paul Schütze, à Oggersheim, Pfalz. — (Br. allemand 157064, du 17 mars 1904.)

L'objet en fer forgé est placé dans un moule de façon à ce que, après avoir été rempli de métal fondu, il puisse se dilater sans endommager le moule.

Procédé pour le traitement de toute sorte de déchets renfermant du cuivre métallique, avec emploi de bisulfate de soude comme moyen de désagrégation. Dr Hans Mennicke, à Hattersheim. — (Br. allemand 157107, du 20 juillet 1902.)

Les résidus et déchets contenant du cuivre métallique sont traités à la température de 100 à 110° par le bisulfate de soude et l'acide sulfurique concentré (dans le rapport de 2 : 3) en présence d'un agent oxydant ou dans un courant d'air.

Procédé pour agglomérer toute sorte de minerais, de résidus de pyrites et de déchets. Dr Wilhelm Buddeus, à Munich. — (Br. allemand 157136, du 22 mars 1903.)

Les minerais, résidus, etc., sont mélangés avec des sulfates doubles de métaux alcalins et de métaux lourds (fer, zinc, manganèse). Les sels peuvent être employés en solution aqueuse ou à l'état solide si le minerai est suffisamment humide. Les minerais qui contiennent du sulfate ferreux peuvent être traités par les bisulfates ou les sulfates alcalins sans addition de sulfates de métaux lourds.

Procédé et four pour la réduction des minerais dans un récipient chauffé extérieurement, avec emploi de gaz réducteurs en excès. Dr Oliver Brown Dawson, à Caldwell, Etats-Unis. — (Br. allemand 157282, du 1er septembre 1903.)

On fait passer sur les minerais portés à la température voulue, non seulement des gaz réducteurs, mais encore les produits de combustion provenant du chauffage des cornues. Le minerai réduit est ensuite porté à très haute température à l'abri de l'air, afin de transformer en lingots compacts le métal spongieux.

Procédé pour la production d'acier particulièrement dur. Franz Münter, à Ludwigslust. — (Br. allemand 157881, du 15 mars 1902.)

On insuffle un courant d'azote dans le bain d'acier maintenu en fusion.

Procédé pour la détrempe locale des plaques émentées. Schneider et Cie, au Creusot. — (Br. allemand 158948, du 5 septembre 1903.)

Les parties à détremper sont mises en contact avec une couche de métal aisément fusible (plomb, soudure d'étain, etc.) et qui est amené en fusion au moyen d'un arc électrique, etc.

Procédé pour l'obtention de chlorure de zinc au moyen de matériaux qui renferment du zinc, comme les résidus de pyrites, minerais, etc. Dr C. H. Wikander, à Mundelstrup, Danemark. — (Br. allemand 152087, du 11 août 1903.)

Les matériaux contenant du zinc sont portés à la température d'environ 550° et traités par du gaz chlorhydrique seul ou en présence d'air. Le chlorure de zinc formé est extrait par lixiviation.

Procédé pour faciliter l'extraction du fer des matériaux contenant, à côté de ce métal, du plomb, du zinc, du soufre, etc. Hugo Solbisky, à Witten. — (Br. allemand 158213, du 13 avril 1902.)

Les matériaux sont fondus tels quels ou mélangés les uns avec les autres.

Procédé pour introduire de l'aluminium dans la fonte en présence de tungstène. Samuel Parfitt, à Cardiff, Wales, Angleterre. — (Br. allemand 159848, du 18 août 1903.)

On fait couler la fonte,dont la teneur en carbone ne doit pas dépasser 0,1 %, sur un mélange intime d'aluminium et de tungstène finement divisés.

Procédé pour le traitement des minerais sablonneux et friables. Jean Lœwnthal, à Heyrotsberg, et Bernhardt Lippert, à Magdeburg. — (Br. allemand 159909, du 5 mai 1903.)

Le minerai est mélangé avec de la poussière de charbon, du chlorure de magnésium et de la magnésite, le mélange est formé en briquettes et introduit au four en même temps qu'un mélange de sable et de sels.

Procédé pour la production de fer brut par réduction et fusion des minerais dans des fours séparés. Georgs-Marien-Bergwerks-und Hütten-Verein Actien-Gesellschaft, à Georgsmarienhütte, près Osnabrück. — (Br. allemand 158839, du 12 février 1903.)

La réduction du minerai s'effectue exclusivement au moyen des gaz réducteurs produits dans le four dans lequel on opère la fusion du minerai.

Procédé pour la séparation du plomb d'avec les vapeurs de zinc. Charles Skinner Brand, à Knowle, Angleterre. — (Br. allemand 159147, du 15 mars 1904.)

Le canal qui relie la chambre de condensation à la cornue est d'un diamètre considérablement plus grand que l'ouverture qui donne passage aux vapeurs. Le plomb se dépose, tandis que les vapeurs de zinc se rendent dans le condensateur.

Extraction de sulfure de zinc et autres sulfures de leurs minerais. G. D. Delprat, Broken Hill, New South Wales. — (Br. anglais 10783, du 14 septembre 1903.)

Le sulfure de zinc et autres sulfures sont séparés d'avec leur gangue au moyen d'une solution de bisulfate de soude ou de potasse. On peut aussi ajouter du sulfate de soude ou un autre sel. Les meilleurs résultats s'obtiennent lorsqu'on emploie une solution chaude de 1,4 de densité.

Désulfuration des minerais de plomb. A. Savelsberg, Ramsbeck, Westphalie. — (Br. anglais 24493, du 11 novembre 1903.)

La désulfuration des minerais de plomb est opérée, sans grillage préalable, dans un convertisseur en présence de calcaire. Le minerai est additionné de 15 à 20 % de calcaire et le mélange est humecté avec 5 % d'eau. Le convertisseur garni d'une couche de combustible et de calcaire est d'abord lentement chauffé et la charge du minerai y est introduite peu à peu. Le convertisseur rempli, on force le tirage en réglant la température de façon à ce qu'il n'y ait pas fusion complète de la charge. On ob-

tient dans ces conditions, comme produit final, une masse solide formée par un mélange de silicates, d'oxyde de plomb, de chaux, etc. Le plomb est extrait de cette masse par l'un des procédés connus.

Briquetage du minerai de fer, etc. T. Rouse et H. Cohn, à Londres. — (Br. anglais 25248, du 19 novembre 1903.)

Les minerais de fer pulvérulents sont briquetés au moyen d'alun ou de ses dérivés. On emploie une solution à 4 % d'alun en quantité telle que les briquettes renferment 0,28 % d'alun. Les briquettes durcissent à l'air ; elles deviennent plus dures encore après avoir été calcinées à 700°.

Séparation du minerai d'avec sa gangue. H. L. Sulmann et H. F. Kirkpatrick-Picard, à Londres. — (Br. anglais 20419, du 22 septembre 1903)

Les portions du minerai contenant des métaux, du graphite, etc., sont séparées d'avec la gangue par l'action sélective des corps gras, du goudron, etc. Le minerai réduit en bouillie est traité par un courant d'air, de gaz ou de vapeur chargé d'huile. A la place de corps gras, on peut aussi employer des solutions de savon. Dans ce cas, on ajoute un acide pour décomposer le savon.

Production d'acier au manganèse. R. A. Hadfield, à Scheffield, Yorkshire. — (Br. anglais 25794, du 26 novembre 1903.)

Pour la production d'acier au manganèse, on emploie un alliage de manganèse et de fer contenant peu de carbone (2 à 3 %). L'alliage fondu est ajouté à du fer fondu et exempt de carbone. L'acier obtenu contient 0,9 % de carbone. Il peut contenir, à côté du fer, du manganèse et du carbone, d'autres éléments, comme le nickel, le chrome, le tungstène, le molybdène, le vanadium, etc.

Brasure. The National Brazing Compound Co, à Denver Col. — (Br. américain 777547. — 28 juillet. — 13 décembre 1904.)

On mélange 4 parties de cyanure jaune de potassium avec 4 parties de plâtre, 1 partie de charbon de bois, 2 parties d'acide citrique et 4 parties de borax.

Procédé de traitement des minerais d'or et d'argent. C. H. Rider, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 776424. — 22 mai 1902. — 22 novembre 1904.)

Les minerais renfermant de l'or et de l'argent sont pulvérisés et traités par une solution renfermant pour 100 litres d'eau, de 3 à 5 litres d'acide sulfurique et 15 à 20 litres d'acide nitrique du commerce. Lorsque l'argent est dissous on envoie la solution dans un autre récipient et on la remplace sur les minerais par une solution renfermant pour 40 litres d'eau 5 litres d'acide nitrique et 10 litres d'acide chlorhydrique. Lorsque cette solution s'est chargée d'or on l'ajoute à la première de façon à précipiter l'argent que l'on sépare, après quoi l'or est précipité au moyen de sulfate de fer.

Procédé de séparation des métaux des minerais sulfurés. C. V. Potter, à Balaclava-Victoria-Australia. — (Br. américain 776145. — 14 janvier 1902. — 29 novembre 1904.)

Les minerais pulvérisés sont traités par une solution renfermant de l'acide sulfurique qui réagit sur les sulfures présents pour former à la surface des bulles d'hydrogène sulfuré qui entraînent les sulfures à la surface du liquide d'où on les sépare au moyen d'une écumoire, par exemple.

Séparation des minerais de leur gangue. A. E. Cattermole, à Londres. — (Br. américain 777273. — 28 septembre 1903. — 13 décembre 1904.)

Les minerais pulvérisés sont agités avec une émulsion acide d'eau et d'huile, les particules métalliques se recouvrent d'huile et peuvent ainsi être séparées.

Séparation des minerais de leur gangue. A. E. Cattermole, H. L. Sulman et H. F. Kirkpatrick-Picard, à Londres. — (Br. américain 777274. — 29 mars. — 13 décembre 1904.)

Les minerais pulvérisés sont agités avec une solution de savon à laquelle on ajoute un acide minéral. L'huile ou le corps gras qui est libéré recouvre les particules métalliques que l'on peut ainsi séparer.

Récupération des métaux contenus dans certaines eaux. R. Baggaley, à Pittsburg Pa. — (Br. américain 779252. — 18 avril 1904. — 3 juin 1905.)

Les eaux renfermant du cuivre en solution sont envoyées sur du fer contenant du cuivre, ce dernier est libéré et le cuivre en solution est précipité.

Obtention de métaux de leurs minerais. S. Peacoek, à Chicago. — (Br. américain 779310. — 17 février 1904. — 3 janvier 1905.)

Les minerais renfermant du zinc et du fer à l'état de sulfures sont pulvérisés et grillés puis soumis en présence d'un réducteur à une température suffisante pour réduire le fer, mais insuffisante pour la réduction du zinc, on laisse refroidir dans une atmosphère réductrice et réduit le zinc par les méthodes usuelles.

Séparation des métaux de leur solution. L. W. Wanghen, à Lorain, Ohio et J.-W. Cabat, à Johnstown Pa. — (Br. américain 77905. — 20 septembre 1901. — 3 janvier 1905.)

Les solutions sont additionnées d'un cyanure double de fer et d'un métal alcalin et le précipité formé est séparé par filtration. Dans le filtrat, l'excès de précipitant est récupéré par addition d'un sel soluble de zinc qui forme un cyanure double de zinc et de fer.

Brasure. F. A. Reynolds, à Lewiston Me. — (Br. américain 780128. — 5 août 1904. — 17 janvier 1905.)

Alliage formé de zinc, de fer, d'aluminium et de cuivre.

Procédé de séparation de graphite de la wollastonite. S. K. Krom et S. V. Krom, à Jersey City. — (Br. américain 780297. — 16 novembre 1903. — 17 juin 1905.)

Le minerai est granulé, concentré mécaniquement, puis traité par l'acide sulfurique dilué qui dé-

compose la wollastonite, le sulfate de chaux formé est éliminé par lavage, le résidu de graphite et silice est desséché, et le graphite séparé mécaniquement de la silice.

Procédé de traitement des minerais. — T. B. Joseph, à San-Francisco. — (Br. américain 780293. — 18 mai 1904. — 17 janvier 1905.)

On extrait l'or, l'argent, le cuivre, le zinc et le nickel des minerais qui en contiennent, en les lixiviant au moyen d'une solution renfermant du cyanure de sodium, du bicarbonate d'ammonium, du brome, de la chaux et du bioxyde de baryum, et agitant au moyen d'un courant d'air qu'on fait passer dans le mélange.

Production d'aluminium. H. S. Blackmore, à Mount Vernon N. Y. — (Br. américain 778100. — 7 septembre. — 20 décembre 1904.)

L'alumine est soumise à l'action du magnésium et de l'acétylène à une température suffisante pour que la réduction puisse s'effectuer.

Soudure pour aluminium. R. Fortun et E. Semprun, à Madrid. — (Br. américain 778025. — 2 juillet. — 30 décembre 1904.)

Cette composition renferme un alliage de phosphore, d'argent, d'étain et d'aluminium et du sulfure de zinc.

Production de magnésium. J. L. Roberts, à New-York. — (Br. américain 778270. — 31 mai. — 27 décembre 1904.)

On fond un mélange renfermant du fluorure de magnésium, un autre sel de magnésium et des chlorures alcalins, puis on électrolyse dans une atmosphère formée par les gaz de l'électrolyse.

Procédé de réduction des oxydes métalliques au moyen d'aluminium. F. C. Weber, à Chicago. — (Br. américain 778345. — 12 juillet. — 27 décembre 1904.)

Le mélange d'aluminium et d'oxydes métalliques est préalablement séché puis mis en briquettes.

Traitement des minerais et régénération des solutions de cyanure. L. E. Porter, à Camp Rochester Col. — (Br. américain 778547. — 15 février. — 27 décembre 1904.)

Les minerais renfermant de l'or, de l'argent et du cuivre sont lixiviés au moyen d'une solution de cyanure ; de cette solution on sépare l'or et l'argent par des copeaux de zinc, puis on ajoute de l'ammoniaque et de la poudre de zinc pour précipiter le cuivre, on peut également ajouter de la chaux et du chlorure d'ammonium puis un carbonate alcalin pour précipiter un carbonate double de zinc et de calcium.

Séparation des métaux précieux de leur solution. J. Anderson, à Rescott-Ariz. — (Br. américain 778348. — 6 novembre 1903. — 27 décembre 1904.)

A la solution de cyanures on ajoute des chlorures et des sulfures solubles puis de l'acide sulfurique pour permettre aux métaux de se précipiter à l'état de sulfure ou chlorure. Après séparation, la solution de cyanure de potassium est régénérée par addition de chaux qui précipite l'acide sulfurique.

Traitement du plomb. H.-E. Muller, à Oakland, Cal. — (Br. américain 786581. — 21 juillet 1903. — 4 avril 1905.)

On transforme 95 % environ du métal en litharge que l'on sépare et ramène par réduction à l'état métallique.

Précipitation du cuivre. The Waterbury Metals Extraction C°, à Spokane, Wash. — (Br. américain 788443. — 3 juin 1904. — 25 avril 1905.)

On fait passer la solution renfermant du cuivre sur des débris d'acier et d'aluminium et on envoie dans le réservoir un courant d'air et de vapeur.

Procédé d'extraction des métaux précieux. Just Mining et Extraction C°, à Rochester, N.-Y. — (Br. américain 788912. — 7 octobre 1904. — 2 mai 1905.)

Les minerais sulfurés renfermant de l'or ou de l'argent sont chlorurés, puis lixiviés de façon à séparer tous les sels solubles dans l'eau, puis chlorurés de nouveau en présence d'une solution de chlorure de calcium d'une densité de 1,40 environ, lixiviés avec cette même solution de laquelle on précipite et sépare ensuite les métaux précieux.

Traitement des solutions de cyanure. The Ampere Electrochemical C°, à Portchester, N.-Y. — (Br. américain 788584. — 16 septembre 1904. — 2 mai 1905.)

Les solutions sont additionnées d'acide chlorhydrique, puis traitées par l'hydrogène phosphoré, l'or se précipite à l'état de phosphure, tandis que les métaux étrangers restent en solution. Le phosphure d'or est ensuite décomposé par chauffage.

Production continue de cuivre ou de matte de cuivre. K. Bagoley, à Pittsburgh, Pa. — (Br. américain 789648. — 13 avril 1904. — 9 mai 1905.)

A de la matte maintenue en fusion, on ajoute alternativement, d'une part, du minerai renfermant des éléments ou des composés oxydables et, d'autre part, des composés riches en silice. On insuffle de l'air et retire de temps à autre un peu de matte ou de métal fondu.

Procédé de récupération du cuivre. Esmeralda Copper precipitaling C°, à Chicago. — (Br. américain 790238. — 6 mars. — 16 mai 1905.)

On lessive les minerais de façon à obtenir une solution de sulfate de cuivre que l'on sature presque avec de l'anhydride sulfureux. On chauffe ensuite en vase clos, le cuivre est précipité à l'état métallique tandis qu'on laisse l'anhydride sulfureux s'échapper librement.

Alliage. T. Prescott, à Huddersfield. — (Br. américain 781300. — 2 février 1904. — 31 janvier 1905.)
On fond de 0,25 à 2 parties de fer, on ajoute de 25 à 43,5 p. d'aluminium et de 25,5 à 74,75 de zinc. finalement et au moment du coulage, on ajoute 0,25 de silicium et on recouvre d'un mélange de fluorure de calcium, chlorure de calcium, verre, carbonate de sodium, carbonate de calcium et sel ordinaire.

Procédé de traitement des sulfures de zinc renfermant du fer. The American Zinc et Chemical C°, à Denver. — (Br. américain 781133. — 2 avril 1904. — 31 janvier 1905.)
Les minerais sont grillés de façon à transformer le zinc en sulfate et en oxyde et le fer en oxyde ferrique. On les met ensuite en suspension dans l'eau et on fait passer un courant de gaz sulfureux, il se forme du sulfite de zinc que l'oxyde ferrique transforme en sulfate.

Production d'oxyde d'étain. The Roessler et Henlacher Chemical C°, à New-York. — (Br. américain 780986. — 6 mai 1903. — 31 janvier 1904.)
Dans un four que l'on alimente d'une façon continue, on fond de l'étain et sur la surface fondue on fait passer un courant d'air chauffé à une température supérieure à laquelle les oxydes décolorants se forment.

Procédé de traitement des minerais renfermant du cuivre natif. Fe.-R. Carpenter, à Denver, Col. — (Br. américain 781807. — 23 janvier 1903. — 7 février 1905.)
Les minerais sont additionnés de pyrites et de chaux de façon à obtenir des mattes d'un poids spécifique plus élevé que le laitier.

Procédé d'extraction du vanadium. F.-K. Carpenter, à Denver. — (Br. américain 781808. — 27 avril 1904. — 7 février 1905.)
Les minerais siliceux de vanadium sont additionnés d'oxyde de fer et de dolomie de façon à obtenir un alliage de fer et de vanadium que l'on peut séparer du laitier de silicate de magnésie.

Obtention de plomb spongieux. C.-J. Reed, à Philadelphie. — (Br. américain 778894. — 7 mai 1903. — 3 janvier 1905.)
On remplit un cadre de plomb avec un mélange d'oxyde de plomb et de poussière de zinc additionné d'un corps inerte, granulé et soluble. Le plomb est ramené à l'état métallique et le zinc dissous par traitement au moyen d'une solution de chlorure de zinc et lavage.

Raffinage électrolytique du plomb. A.-G. Betts, à Lensingburg, N.-Y. — (Br. américain 12301. — 22 avril 1903. — 3 janvier 1905.)
On soumet à l'électrolyse un électrolyte renfermant du fluosilicate de plomb et de la gélatine.

Réduction des minerais de plomb. Pedro G. Salom, à Philadelphie, Pa. — (Br. américain 773901. — 17 avril 1903. — 3 janvier 1904.)
Le sulfure de plomb pulvérisé est répandu à la surface d'une cathode constituée par du plomb antimonié, en présence d'un électrolyte formé d'acide sulfurique dilué et d'une anode appropriés. Le plomb spongieux est continuellement retiré de la surface de la cathode.

Alliage métallique. L. Routin et E. Moureille, à Lyon. — (Br. américain 782401. — 14 mai 1904. — 14 février 1905.)
Cet alliage se compose de 1 000 parties de plomb, 14 d'antimoine et 1 partie de sodium.

Traitement des amalgames de métaux alcalins. C.-E. Baher et A.-W. Burwell, Cleveland, Ohio. — (Br. américain 782893. — 15 avril 1904. — 21 février 1905.)
On transforme le métal alcalin en hydrure par chauffage de l'amalgame en présence d'hydrogène, puis on distille le mercure et décompose l'hydrure.

Procédé de traitement des sulfures métalliques. C.-E. Baker et A.-W. Burwell, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 782894. — 1er juillet 1904. — 21 février 1905.)
Les sulfures de métaux dont les chlorures sont volatils à une température inférieure à celle de fusion du métal sont traités par électrolyse dans un bain de chlorure fondu, le chlore déplace le soufre et forme un chlorure métallique que l'on peut électrolyser.

PHOTOGRAPHIE

Papier photographique. E. H. et A. E. Derepas, à Paris. — (Br. américain 770421. — 24 septembre 1901. — 20 septembre 1904.)
Le verre est recouvert d'une couche de gomme laque qui n'est pas sensible à l'action des divers bains et sert d'adhésif par compression à chaud.

Développement des images catalytiques. W. Ostwald et Oscar Gros, à Leipsik. — (Br. américain 770533 et 770534. — 27 mai 1902. — 22 janvier 1904. — 20 septembre 1904.)
L'image formée de peroxyde d'hydrogène est traitée par une solution renfermant un sel de manganèse, de l'ammoniaque et un corps agissant contre l'ammoniaque.

Papier-transfert pour la photographie au charbon. Ch. L. A. Brasseur, à New-York. — (Br. américain 778947. — 14 mai 1902. — 3 janvier 1905.)
Sur un support flexible on dépose une couche formée par une substance facilement soluble dans l'eau et on recouvre d'une pellicule de gélatine colorée.

Reproduction d'images au moyen de la catalyse. W. Ostwald et O. Gros, à Leipsik. — (Br. américain 779797. — 9 décembre 1903. — 10 janvier 1904.)
On met une image en platine en contact avec du peroxyde d'hydrogène, l'excès de ce corps qui n'est

pas affecté catalytiquement est traité par un sel ferreux, puis on soumet de la gélatine à l'action du produit de la réaction et on colore la gélatine.

Procédé de préparation d'une émulsion d'argent de sensibilité constante J. Goedicke, à Berlin. — (Br. américain 779777. — 31 août 1904. — 10 janvier 1905.)

L'émulsion ordinaire est, avant maturation, lavée puis traitée par l'ammoniaque que l'on neutralise ensuite au moyen d'acide sulfurique.

Matières colorantes rendant les émulsions plus également sensibles à diverses couleurs. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 780741. — 29 avril 1904. — 24 janvier 1905.)

Cette matière colorante peut être obtenue en chauffant avec des alcalis caustiques les dérivés obtenus en chauffant l'éther éthylique de l'acide paratoluène sulfonique avec de la quinaldéine. Elle se présente sous la forme d'aiguilles bronzées vertes se dissolvant dans l'alcool avec une coloration bleu violet. Elle communique aux émulsions photographiques la propriété de devenir plus sensibles à certaines couleurs du spectre. En bain légèrement ammoniacal elle teint la soie en rouge.

Papier photographique. E.-C. Morgand, à Richmond. — (Br. américain 790647. — 22 décembre 1904. — 23 mai 1905.)

Ce papier photographique sensible ne nécessite pas de virage spécial, il est recouvert d'une émulsion renfermant de l'amidon, du sucre, de l'acide citrique, du chlorure d'ammonium, du sel de La Rochelle, du nitrate d'argent, du chlorure d'or et de l'agar-agar.

Plaque ou pellicule photographique. J.-H. Smith, à Zurich. — (Br. américain 781469. — 13 septembre 1904. — 31 janvier 1905.)

Sur un simple support, on dépose trois couches d'émulsion sensible que l'on sépare entre elles par une couche de collodion ou de celluloïde afin de pouvoir les détacher plus tard. Les émulsions peuvent être sensibilisées en vue de reproduction en couleur et cette sensibilité peut être également modifiable par coloration du collodion ou du celluloïde. On peut ainsi avec une seule exposition obtenir trois négatifs propres à la photographie en couleur.

Emulsion sensible aux couleurs. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 785219. — 30 octobre 1903. — 21 mars 1905.)

Au lieu d'ajouter les matières colorantes sensibilisatrices dans l'émulsion, on teint avec elles les sels d'argent sensibles que l'on émulsionne ensuite.

Virage au manganèse. Oscar Gros et J. Friedlander, à Leipzick. — (Br. américain 786640. — 6 novembre 1903. — 4 avril 1905.)

L'épreuve argentique est traitée simultanément par le ferricyanure de potassium, un sel manganique et un acide, l'argent est remplacé par un oxyde manganique stable, on lave et traite par le ferricyanure de potassium additionné de soude caustique.

BREVETS DIVERS

Régénération du caoutchouc. L. T. Petersen, à Akron, Ohio. — (Br. américain 774727. — 24 janvier. — 8 novembre 1904.)

Le caoutchouc divisé est soumis sous pression à l'action d'une solution bouillante de soude caustique à 10 ou 15 $^0/_0$, on sépare alors de la solution alcaline et traite à une température de 300 à 375° Fahr. et sous pression par une solution aqueuse renfermant de 1 ou 10 $^0/_0$ de phénol.

Peinture. W. A. Hall, à Bellows-Fall, V. — (Br. américain 775919. — 24 mars. — 29 novembre 1904.)

A une base minérale on ajoute de l'huile de maïs, de la caséine, de l'oxalate de potassium, de l'acide borique, de la créosote et de l'eau.

Procédé pour nettoyer le cuir blanc. W. Forger, à New-York. — (Br. américain 776830. — 21 janvier. — 6 décembre 1904.)

Le cuir est agité pendant 15 minutes dans une solution formée de 200 litres benzine, 1/2 litre d'acide oléique et l'ammoniac contenu dans un 1/2 litre d'ammoniaque, puis pendant 2 minutes dans un bain formé de benzine 8 litres, acide oléique 2 litres, alcool 1 litre et l'ammoniac contenu dans un 1 litre d'ammoniaque à 26°. On le repasse ensuite deux fois dans le premier bain, puis dans un mélange de benzine et de chlorure de calcium et finalement on le rince dans la benzine.

Emulsion de cires. Caséine C° of America, à New-Jersey. — (Br. américain 778445. — 5 avril. — 27 décembre 1904.)

On fond 50 parties de paraffine, 50 parties de cire végétale de Chine et 50 parties d'acide stéarique, puis on ajoute 5 parties de phosphate trisodique, 5 parties de soude caustique et de l'eau, on fait bouillir pendant une demi heure en agitant constamment.

Utilisation des bouts de carbone des lampes à arcs. R. Peters, à Heidelberg. — (Br. américain 778703. — 12 janvier. — 27 décembre 1904.)

On chauffe ces résidus à 2000-2500° C. puis on les plonge dans de l'huile, lorsqu'ils en sont saturés on les retire, les pulvérise et mélange la poudre à de l'huile de lin.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Thabuis et Jandrier

A. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis.

Production de colorants soufrés pour coton allant du bleu violet au violet pur, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 339156. — 7 novembre 1903. — 7 novembre. — 8 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par des polysulfures alcalins ou du soufre et des sulfures les indophénols formés par oxydation de la 2 : 6-bichloro-1 : 4-phénylènediamine avec des phénols ou bien la diphénylamine correspondante.

Description. — *Exemple* : Dissoudre 75 kilogrammes de 2 : 6 : dichloro-1 : 4-phénylènediamine dans 3 500 litres d'eau et 320 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 1,15° Bé, ajouter 42 kilogrammes de phénol dans 1 000 litres d'eau et fond à 0° et additionner de 200 kilogrammes de glace, verser d'un coup et en mélangeant 80 kilogrammes de bichromate de potasse dans 400 litres d'eau, l'indophénol se dépose de suite et après addition de 10 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé dissous dans 400 litres d'eau, on lave soigneusement, essore et sèche. 80 kilogrammes d'indophénol sont introduits dans 240 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé dissous dans 140 kilogrammes d'eau. Ajouter 40 kilogrammes de soufre, concentrer dans une marmite à agitateur jusqu'à ce que la température marque 120° C., fermer, monter un réfrigérant à reflux, chauffer jusqu'à disparition complète de la matière première, reprendre la cuite par 3 500 litres d'eau bouillante, filtrer au besoin et faire passer un courant d'air. En milieu sulfureux, teint le coton noir mordancé en vert ou bleu passant rapidement au violet foncé à l'air.

Fabrication de matières colorantes de la série de l'anthracène, par Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 339192. — 27 novembre 1903. — 28 novembre 1904. — 5 janvier 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les oxy et les amidoanthraquinones avec les sels alcalins des arylamines sulfonées ou carboxylées en présence d'agents réducteurs, tels que le chlorure stanneux.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de tétraamidoanthraquinone, 30 kilogrammes de sulfanilate de sodium, 12 kilogrammes de chlorure stanneux, 10 kilogrammes d'acide borique, 25 kilogrammes d'acétate de sodium desséché, 50 kilogrammes d'acide acétique glacial sont chauffés 3 à 4 heures au réfrigérant ascendant jusqu'à disparition de la tétraamidoanthraquinone. On filtre, précipite par le chlorure de sodium. Teint la laine non mordancée en bain acide en nuances bleues.

Préparation de matières colorantes azoïques à mordançage, par Kalle et Cie (All.), rep. par Dony. — (Br. 346005. — 2 septembre. — 8 novembre. — 28 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter et à combiner avec du β-naphtol l'acide nitroamido-p-crésolsulfonique obtenu par l'acide amido-p-crésolsulfonique-1 : 3 : 4 : 6 : après acétylation et nitration préalables et saponification subséquente.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 23 kilogrammes d'acide amidocrésolsulfonique-1 : 3 : 4 : 5 d'un degré de pureté de 88 % dans 100 litres d'eau chaude et neutraliser, refroidir à 25° et ajouter 13 kilogrammes d'anhydride acétique ; l'acétylation se termine au bout d'un temps très court. On chauffe à dessiccation, puis, on introduit 120 kilogrammes d'acide sulfurique et 16,2 kil. d'un mélange d'acide nitrique et d'acide nitrique contenant 38,34 % d'acide azotique en ayant soin que la température ne dépasse pas 50 C. On agite pendant 6 heures, puis on verse sur de la glace, l'acide nitré se précipite. On ajoute 10 kilogrammes d'acide chlorhydrique et on fait bouillir pour saponifier.

27 kilogrammes de l'acide ainsi obtenu sont dissous à l'état de sel de sodium avec 7 kilogrammes de nitrite de sodium dans 150 litres d'eau, et on ajoute 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique étendu d'eau glacée. Le diazo formé est ajouté à une solution de 15 kilogrammes de β-naphtol dans environ 200 litres d'eau, 13 kilogrammes de lessive de soude à 40° Bé et 30 kilogrammes de carbonate de sodium. On agite, chauffe faiblement et précipite par le chlorure de sodium.

Production de monoazoïques orangés se prêtant particulièrement à la formation de laques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 346007. — 2 septembre. — 8 novembre. — 28 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de monoazoïques orangés, capables de former des laques.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de bichloronitrobenzine-3 : 4 fusible à 43° sont introduits dans 500 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 23 % et chauffés 5 heures à 120°, on ajoute peu à

peu, dans l'espace d'une demi-heure, 100 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 70 % et maintient à 120° jusqu'à solubilité dans l'eau. Verser alors dans l'eau glacée, précipiter par le sel marin, essorer le bichloronitrobenzinesulfonate de sodium, presser et sécher. On réduit par le fer et l'acide acétique, on alcalinise avec le carbonate de sodium. On peut partir de la bichloroaniline.

24,200 kil. de cet acide sont diazotés à l'état de sel de sodium par 7 kilogrammes de nitrite de sodium, 400 litres d'eau, et on coule la solution dans 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19° Bé étendu de 200 kilogrammes d'eau. On agite à 5-10° C. On coule dans une solution de 15 kilogrammes de β-naphtol avec quantité suffisante de soude caustique et du carbonate sodique, on laisse reposer une demi-heure ; on chauffe à 50° C., filtre, lave, exprime et sèche. (Demande de brevet déposée en Allemagne, le 11 juillet 1904.)

Production d'un monoazoïque rouge se prêtant particulièrement à la fabrication de laques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 346008. — 2 septembre. — 8 novembre. — 28 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter et combiner la bichloroaniline-3 : 4 avec l'acide β-naphtoldisulfonique R.

Description. — Exemple : Diazoter 162 kilogrammes de bichloroaniline, couler la solution dans 350 kilogrammes de β-naphtol-3 : 6-disulfonate de sodium dissous dans quantité suffisante de soude caustique étendue. Agiter une demi-heure, chauffer à 50° C., précipiter par le sel marin. (Demande de brevet déposée en Allemagne le 16 juillet 1904.)

Production de bases amidées, chlorées et de matières colorantes monoazoïques violettes qui en dérivent, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 339225. — 18 décembre 1903. — 19 décembre 1904. — 21 janvier 1905.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de 4-amido-2,5-dichloroacidylaniline consistant à acidyler la 2 : 5-dichloroaniline, à nitrer le produit acidylé et à réduire ensuite ;

2° Production de colorants violets en éliminant le résidu acidylé de la matière colorante obtenue en combinant la 2 : 5-dichloro-4-amidoacétylaniline avec l'acide chromotropique ou chlorobromotropique, ou à soumettre à la réaction la matière colorante dérivée de la 2 : 5 : dichloro-4-nitroaniline et de l'acide chromotropique ou chlorobromotropique.

Description. Exemple : 190 parties de formyl : 2 : 5 : dichloraniline peu fusible à 145° C. sont dissous à 15° C. dans 1 000 parties d'acide sulfurique à 66° Bé On nitre entre + 5° et + 10° C. avec 240 parties d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique à 26 % d'acide nitrique. On verse le produit nitré sur de la glace et on fond à 180° C. 100 parties de ce dérivé sont mélangées à 1 500 parties d'eau, 100 parties de limaille de fer tamisée et 10 parties d'acide sulfurique à 66° Bé. On chauffe à l'ébullition et quand la réaction est terminée on précipite la base par le carbonate de sodium. On obtient la 4-amido-: 2 : 5-formyldichloroaniline fusible à 114° C. 20 parties de cette formyldichloroparaphénylènediamine sont diazotées et la solution du diazo versée dans 32 parties d'acide chromotropique additionnée d'un excès de carbonate sodique. Après réaction, on ajoute 100 parties d'acide sulfurique à 66° Bé. On chauffe à l'ébullition, et on sépare le groupe formyle. On précipite par le sel marin. Teint la laine en bain acide en violet bleu.

Production de colorants de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer (All.). — (Br. 346398. — 21 septembre. — 24 novembre 1904. — 17 janvier 1905. — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 26 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir l'aldéhyde formique en présence d'un acide sur les hydrazines de la série de l'anthracène ou des dérivés de ces produits (Br. français 332261, 343608 ou 309503).

Description. — Exemple : 10 kilogrammes du colorant (Br. français 343608) obtenu au moyen de la 1-amido 2-bromoanthraquinone sont dissous dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé. On fait couler peu à peu en agitant 10 kilogrammes d'aldéhyde formique à 40 % à une température inférieure à 50° C. Quand un échantillon donne avec l'eau un précipité bleu verdâtre, on verse dans 200 litres d'eau. On obtient un colorant sous forme d'une pâte bleu verdâtre appropriée à la teinture à la cuve.

Préparation de nouveaux colorants azoïques, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer (All.), rep. par Thirion. — (Br. 347306. — 24 octobre 1904. — 5 janvier. — 6 mars 1906.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 9 mai 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes consistant à combiner les tétrazo de l'acide benzinemétadisulfonique ou de l'acide tolidinemétadisulfonique de formule :

AzH² —⬡⬡— AzH² (SO³H, SO³H) et AzH² —⬡⬡— AzH² (CH³ SO³H SO³H CH³)

avec 2 molécules d'α-méthylindol (Pr² méthylindol), 1 molécule de 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone ou dans un ordre quelconque avec 1 molécule d'α-méthylindol et 1 molécule de 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone. Teint la laine en bain acide en nuances jaunes solides au foulon et qui, au lavage, ne dégorgent pas sur les blancs.

Description. — Exemple : Diazoter 34,4 p. d'acide benzidinemétadisulfonique avec 13,8 p. de nitrite et de l'acide chlorhydrique, puis à faire couler dans la solution refroidie du tétrazo ainsi obtenu dans

une solution de 28 parties d'α-méthylindol dans 200 parties d'acide chlorhydrique à 20° Bé et additionnés d'acétate de sodium. Après 12 heures, on alcalinise par le carbonate de sodium et on précipite par le sel marin, on filtre et sèche. Teint la laine en jaune verdâtre.

Procédé de fabrication de rhodamines, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 347546. — 29 octobre 1904. — 9 janvier. — 13 mars 1905). — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 14 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé d'obtention de rhodamines mono ou bialcoylées symétriques ou trialcoylées consistant à condenser la phtalimide avec des métaamidophénols monoalcoylés molécule à molécule et en présence d'acide borique, puis à saponifier les amidos formés, à condenser les acides monoalcoylamidooxybenzoylbenzoïques avec des amidophénols mono ou bialcoylés ou non alcoylés et, au besoin, à les éthérifier.

Description. — Exemple : 147 kilogrammes de phtalimide, 137 kilogrammes de monoéthylmétamidophénol et 130 kilogrammes d'acide borique cristallisé sont chauffés à 150°-160° C. dans une marmite. L'anode de l'acide obtenu est chauffée avec de la soude caustique pour chasser l'ammoniaque, puis on précipite par l'acide acétique ou autre. Pour obtenir la diéthylrhodamine, on incorpore peu à peu 57 kilogrammes d'acide ci-dessus et 27 kilogrammes de monoéthylmétamidophénol dans 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé . On fait digérer quelques heures à la température ambiante. On verse dans l'eau et on isole le colorant comme d'habitude.

Préparation de nouveaux colorants azoïques, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 347655. — 4 novembre 1904. — 13 janvier. — 19 mars 1905.)

Objet du brevet. — Production de colorants teignant la laine non mordancée en noir solide obtenu en combinant le diazo de la nitroacétyl-p-phénylènediamine comme, par exemple, la nitroacétyl-p-phénylènediamine ayant pour formule :

$$CH^3CO - AzH - C_6H_3(AzO^2) - AzH^2$$

avec des acides dioxynaphtaline et amidonaphtolsulfoniques, avec les dérivés de substitution de ces acides comme les dérivés acétylés, alcoylés, arylés, les glycines et à enlever les groupes acétylés par saponification.

Description. — Exemple : Diazoter 19,5 p. de monitroacétyl-p-phénylènediamine, verser le diazo résultant dans une solution aqueuse de 32 parties d'acide 1 : 8-dioxynaphtaline-3 : 6-disulfonique (acide chromotropique). On ajoute peu à peu de l'acétate de sodium en petite quantité, on agite jusqu'à fin de la réaction et on précipite par le sel de cuisine. Teint la laine en nuances rouge violacé. On enlève le groupe acétyle en faisant bouillir 1 partie du colorant avec 8 parties d'acide sulfurique à 50 °/₀. Le nouveau colorant teint la laine en noir bleu.

Procédé de fabrication d'acides 1 : 6 ou 1 : 7-naphtylaminesulfoniques arylés, par Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation (All.), rep. par Chassevent. — (Br. 348149. — 21 novembre 1904. — 28 janvier. — 3 avril 1905.)

Objet du brevet — Procédé consistant à chauffer l'acide 1 : 4 : 6 ou 1 : 4 : 7-naphtylaminedisulfonique avec des amines aromatiques avec ou sans addition de sels chlorhydriques de ces amines aromatiques (?).

Description. — Exemple : Mélanger 17 parties d'acide 1 : 4 : 6 d'acide naphtylaminedisulfonique avec 15 parties de chlorhydrate d'aniline et chauffer la masse à l'ébullition pendant 6 à 8 heures. On rend alcalin le produit de la réaction au moyen du carbonate sodique. On enlève l'excès d'aniline par un courant de vapeur d'eau, on filtre et précipite par le chlorure de sodium, puis on filtre et sèche.

Production de colorants de naphtaline noir bleu, par Badische Anilin und Soda Fabrik (All.), rep. par Blétry. — (Br. 348178. — 30 janvier 1904. — 30 janvier. — 4 avril 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser la naphtazarine avec des amines aromatiques sulfonées.

Description. — Exemple : 200 kilogrammes de naphtazarine en pâte à 50 °/₀ dérivée de la dinitronaphtaline-1 : 5 sont mélangés avec une solution de 100 kilogrammes de sulfanilate de sodium à 80 °/₀ dans 400 litres d'eau. On ajoute 20 kilogrammes d'acide borique en cristaux et on maintient la température à 25-30° en agitant pendant 48 à 72 heures jusqu'à solubilité dans l'eau. On verse dans 1 500 kilogrammes d'une solution de sel marin, on filtre et on sèche.

Colorant azoïque rouge pour fabriquer des laques, par Badische Anilin und Soda Fabrik (All.), rep. par Blétry. — (Br. 348248. — 1ᵉʳ février 1904. — 1ᵉʳ février. — 6 avril 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 8 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Production d'un colorant azoïque dérivé de l'acide o-chloro-p-toluidinesulfonique et du β-naphtol.

Description. — Diazoter 221,5 kil. d'acide o-chloro-p-toluidinesulfonique, couler dans une solution de 150 kilogrammes de β-naphtol contenant 137 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé , du carbonate de sodium. Après combinaison, filtrer, laver et mettre en pâte.

Procédé pour conserver les pâtes d'indigo fermentescibles, par Badische Anilin und Soda Fabrik (All.), rep. par Blétry. — (Br. 348292. — 4 février 1904. — 3 février. — 8 avril 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les pâtes d'indigo fermentescibles d'alcalis ou de toute autre substance agissant comme telle.

Description. — Exemple : Pour préparer une pâte à 20 %, on prend 200 kilogrammes d'indigo pur en poudre ou 444 kilogrammes d'un tourteau d'indigo à 45 %, 100 kilogrammes de son, 100 kilogrammes de farine de froment, 50 kilogrammes de mélasse, 10 kilogrammes de chaux vive, puis délayer dans 540 litres d'eau dans le premier cas et 296 dans le second cas.

Procédé de réduction de l'indigo et de ses congénères, par Badische Anilin und Soda Fabrik (All.), rep. par Blétry. — (Br. 348360. — 29 novembre 1904. — 6 février. — 11 avril 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'indigo ou ses congénères par le fer en poudre et des lessives alcalines dont la concentration ne doit pas être sensiblement inférieure à 10° Bé.

Description. — Exemple : Dans une marmite à agitateur, on fait une solution de 110 kilogrammes de soude caustique et 640 kilogrammes d'eau, puis on y incorpore 60 kilogrammes de fer finement pulvérisé. On chauffe à 75° et on ajoute petit à petit 250 kilogrammes d'indigo pur (Badische Anilin Soda Fabrik) qui se dissout assez vite. Il suffit d'une filtration dans le vide et d'un lavage des boues ferrugineuses pour obtenir une solution d'indigo blanc à 30 %.

Production de laques, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer (All.), rep. par Thirion. — (Br. 348426. — 2 décembre 1904. — 8 février. — 12 avril 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 23 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de production de laques préparées au moyen de colorants azoïques obtenus en combinant des composés diazoïques, diazoazoïques ou tétrazoïques avec des produits acidylés dérivant d'acides périamidonaphtolsulfoniques, comme, par exemple, l'acide acétylamido-8-naphtol-4-sulfonique, l'acide 1-benzoylamido-2-naphtol-3.6-disulfonique, etc.

Description. — Exemple : On met en suspension dans 200 kilogrammes d'eau, 10 kilogrammes d'une pâte à 10 % d'hydrate d'aluminium ; on y ajoute une solution aqueuse de 6 kilogrammes du colorant azoïque obtenu en milieu alcalin au moyen du dérivé diazoïque de l'acide amidobenzène-o-sulfonique et de l'acide 1 benzoylamido-8-naphtol-4 : 6-disulfonique ; puis, on fait couler dans le mélange résultant une solution de chlorure de baryum à 5 % jusqu'à ce que la laque soit complètement précipitée.

Colorants monoazoïques se prêtant à la fabrication de laques, par Badische Anilin und Soda Farrik (All.), rep. par Blétry. — (Br. 348588. — 5 décembre 1904. — 4 février. — 17 avril 1905). — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 24 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un colorant obtenu par diazotation de la parachloraniline et copulation avec l'acide β-naphtoldisulfonique R.

Description. — 127,5 kil. de parachloraniline sont diazotés et copulés avec 350 kilogrammes de β-naphtoldisulfonate de sodium. On agite une demi-heure, on chauffe à 50-60° C. et précipite par le sel marin.

Procédé de fabrication d'un produit nouveau de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken vormals Fried Bayer (All.), rep. par Thirion. — (Br. 348926. — 14 décembre 1904. — 27 février. — 2 mai 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 18 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'anthraquinone avec de l'acide sulfurique concentré et de l'acide nitreux en présence de faibles quantités de mercure ou de composés de mercure et avec ou sans addition d'acide borique, d'acide phosphorique, d'acide arsénique ou autres substances analogues, pour obtenir la 1-oxy-4-diazoanthraquinone. Ce corps, chauffé avec de l'acide sulfurique à 66° Bé à la température de 190° et au delà, est converti en quinizarine avec dégagement d'azote. Si on le chauffe avec de l'alcool ou autres corps agissant de même sur les diazos, il est converti en érythrooxyanthraquinone très pure. La formation de ce produit intermédiaire commence déjà à 110-120°, mais il ne faut pas dépasser 160°, sinon on obtient la quinizarine.

Description. — Chauffer à 120°-125° une solution de 10 kilogrammes d'anthraquinone, 20 kilogrammes de nitrite de sodium, 5 kilogrammes d'acide borique cristallisé, 2 kilogrammes de sulfate de mercure dans 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé jusqu'à solubilité dans l'eau ; puis, on laisse refroidir et on verse dans 1 000 à 1 500 litres d'eau glacée. On filtre. La solution est additionnée de 500 litres d'alcool et chauffée à 60-70° C. On obtient l'érythrooxyanthraquinone.

Procédé de fabrication d'un colorant soufré jaune, par Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation (All.), rep. par Chassevent. — (Br. 348900. — 6 décembre 1904. — 25 février. — 1er mai 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du sulfure à des températures supérieures à 200° C. l'acide diamidophénolsulfocyanique préparé par réaction du dinitrochlorobenzène ($Cl.AzO^2.AzO^2$ 1 : 2 : 4) sur le ferrocyanure de potassium. Teint le coton non mordancé en nuances jaunes très résistantes au foulon.

Description. — Faire fondre 150 parties de sulfure à environ 140° C. et ajouter 50 parties de 2 : 4 d'acide diamidophénylsulfocyanique, ensuite, en agitant, on élève la température à 200-240° C. et l'on maintient 8 à 10 heures. On pulvérise la masse refroidie.

Procédé pour l'introduction de groupes hydroxyles dans l'anthraquinone et ses dérivés, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer (All.), rep. par Thirion. — (Br. 348927. — 14 décembre 1904. — 27 février. — 2 mai 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 18 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'anthraquinone, oxyanthraquinone, amidoanthraquinone avec de l'acide sulfurique concentré ou fumant faible, additionné de petites quantités de sélénium, de mercure ou leurs sels en présence ou non d'acide borique ou d'acide phosphorique ou arsénique.

Description. — Exemple : On chauffe à 170-180° une solution de 10 kilogrammes d'alizarine Bordeaux (tétraoxyanthraquinone-1 : 2 : 5 : 8) dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique concentré à 66° Bé, additionné de 0,500 kil. d'acide sélénieux (SeO^2). La formation de l'hexaoxyanthraquinone (1 : 2 : 4 : 5 : 6 : 8)

avec production intermédiaire de pentaoxyanthraquinone (1 : 2 : 4 : 5 : 8) est terminée en un temps très court, ce que l'on peut constater au spectroscope.

Production d'indoxyle et de ses dérivés, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK (All.), rep. par BLÉTRY. — (Br. 348980. — 29 février 1904. — 1er mars. — 5 mai 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre l'oxéthylaniline avec des alcalis seuls ou mélangés à des oxydes alcalins ou alcalino-terreux, les métaux alcalins ou toute autre substance capable de décomposer l'eau.

Description. — Exemple : Chauffer 1 heure en autoclave entre 280-290°, 137 kilogrammes d'oxéthylaniline et 500 kilogrammes de potasse caustique. La masse fondue est jaune et son volume considérablement réduit. Redissoute, la solution laisse déposer de l'indigo sous l'influence d'un courant d'air.

Procédé pour l'extraction d'anthracène pur de l'anthracène brut, par VOTOCEK et VESELY (Aut.), rep. par NAUHARDT. —(Br. 349337. — 22 décembre 1904. — 18 mars. — 24 mai 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à agiter avec de l'acide sulfurique concentré une dissolution d'anthracène brut dans un dissolvant qui ne se mélange pas à l'acide sulfurique concentré, on décante la couche du dissolvant dans lequel l'anthracène reste en solution, puis on en extrait ce dernier.

Description. — Exemple : 100 parties d'anthracène brut, d'une pureté de 35 %, sont dissoutes dans 300 parties de naphte bouillant, puis on ajoute 100 parties d'acide sulfurique concentré, en chauffant en même temps. On agite fortement pendant 3 minutes pour laisser reposer ensuite un peu de temps. La couche d'acide sulfurique qui s'est déposée est soutirée. On agite la solution chaude avec du carbonate de chaux pour enlever des traces d'acide sulfurique, ensuite on filtre à chaud et on laisse cristalliser.

Procédé perfectionné pour l'impression de l'indanthrène et du flavanthrène, par FARBWERKE, VORMALS MEISTER LUCIUS et BRÜNING (All.), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 349376. — 21 mars 1904. — 21 mars. — 26 mai 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fixer l'indanthrène et le flavanthrène par application du procédé du brevet du 30 mars 1903, au nom de la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline avec les combinaisons d'hydrosulfites stables du brevet du 20 mars 1903, en mélangeant les dits colorants avec les combinaisons stables de l'hydrosulfite en présence d'alcalis concentrés, la régénération de l'hydrosulfite n'a lieu que dans le vaporisage et la fixation des colorants a lieu sans difficulté.

Description. — Exemple : 120 grammes de combinaison d'aldéhyde formique et d'hydrosulfite de sodium titrant 48 (1 = 48 centimètres cubes de solution d'indigo à 1 ‰) sont dissous dans 80 grammes d'eau et cette solution froide est versée en remuant dans 650 grammes d'épaississant alcalin en ajoutant ensuite 150 grammes de pâte d'indanthrène; épaississant alcalin, 100 grammes de British gum et 900 grammes soude caustique à 40° Bé. On sèche la marchandise imprimée, on la fait passer pendant 3 à 5 minutes dans la vapeur libre d'air à 100° C. On lave, on savonne au besoin, exprime et sèche.

Production d'indigo blanc, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK (All.), rep. par BLÉTRY. — (Br. 349379. — 22 mars 1904. — 26 mai 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer en indigo blanc l'indoxyle ou l'acide indoxylique au moyen de l'indigo.

Description. — Exemple : On met 35 kilogrmmes d'indigo finement pulvérisé en suspension dans 2000 litres d'eau, on chauffe à 90°. On agite, et on incorpore petit à petit 300 kilogrammes d'une cuite d'indoxyle à 10 %. Après peu de temps, la solution se colore vivement en orangé en même temps que l'indoxyle se dissout en indigo blanc. Après avoir débarrassé de l'excès d'alcali, la cuve est prête à servir.

Production d'un colorant rouge monoazoïque se prêtant à la fabrication de laques, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK (All.), rep. par BLÉTRY. — (Br. 349381. — 23 mars 1904. — 23 mars. — 26 mai 1905)

Objet du brevet. — Colorant résultant de la combinaison de l'acide β-naphtoldisulfonique R avec le diazo de l'o-chloroparatoluidine.

Description. — Diazoter 141,5 kil. d'o-chloro-p-toluidine, faire couler dans une solution de 350 kilogrammes environ de β-naphtol-3 : 6-disulfonate de sodium, additionnée en conséquence de carbonate de sodium, tout en ayant soin d'agiter sans cesse, puis chauffer à 60°. Le colorant se dépose en majeure partie. On précipite par le sel marin ce qui en reste en solution.

Production d'un colorant insoluble dans l'eau dérivé de la 2 : chloro : 4 : toluidine avec le β-naphtol, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK (All.), rep. par BLÉTRY. — (Br. 349382. — 23 mars 1904. — 23 mars. — 26 mai 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner le diazo de la 2-chloro-4-toluidine avec le β-naphtol additionné ou non d'un substratum, isolément ou sur la fibre, et en présence ou non d'huile pour rouge turc, d'acide oléique, de savon ou de produits analogues.

Description. — Exemple : 141,5 kil. de 2-chloro-4-toluidine sont diazotés dans 250 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé, diluer en conséquence, et refroidir par de la glace, puis additionner de 72 kilogrammes de nitrite de sodium en agitant sans cesse. Le diazo est soluble, on le verse dans la solution aqueuse de 15 kilogrammes de β-naphtol, de 60 kilogrammes d'huile pour rouge turc à 50 % et 250 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé. Le colorant se précipite presque spontanément sous la forme d'un précipité orangé très vif. On filtre, on peut ajouter de l'huile pour rouge et l'employer en pâte. Pour production sur fibre, on imprègne celle-ci avec du β-naphtol et on la fait passer dans une solution de diazo débarrassée au besoin d'acides minéraux par addition d'acétate de sodium. Ou bien encore on l'imprime avec cette solution épaissie d'une façon ou d'une autre.

Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leur application en teinture et en impression, par Badische Anilin und Soda Fabrik (All.), rep. par Blétry. — (Br. 349531. — 21 décembre 1904. — 3 mars. — 2 juin 1905.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation de nouveaux dérivés de l'anthracène dénommés *benzanthrones*, consistant à condenser avec de la glycérine la β-amidoanthraquinone ou d'autres anthraquinones aminées en β (à l'exclusion de la 1 : 2 : dioxy-3-amidoanthraquinone et ses sulfos et leurs produits de réduction) l'anthracène, ses homologues ou dérivés ou encore la naphtanthraquinone et ses dérivés ; 2° les colorants teignant sur cuve obtenus en traitant les benzanthrones par des alcalis caustiques avec ou sans alcool.

Description. — Exemple : Dans une marmite à agitateur, on dissout 18 kilogrammes de β-aminoanthraquinone dans 240 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé. On ajoute 38 kilogrammes de glace, puis 16 kilogrammes de glycérine et on chauffe à 155° C. la masse jaune et, dès que la réaction est terminée, on laisse refroidir, puis on verse dans l'eau glacée. Pour obtenir un colorant, on incorpore 1 kilogramme de benzanthroquinoléine ci-dessus dans 6 kilogrammes de potasse caustique chauffée à 150° environ, on porte la température à 225-230°, en agitant sans cesse, et on la maintient tant qu'une tâte essayée ne marque pas un temps d'arrêt dans la formation progressive de la couleur. A ce moment, on ajoute à la cuite cinquante fois son poids d'eau, et on fait bouillir, on filtre bouillant et lave à l'eau chaude. Le colorant, chauffé avec une solution alcaline d'hydrosulfite, forme une cuve de couleur bleue dans laquelle la fibre végétale se colore en bleu.

Procédé de fabrication de nitrodérivés arylsulfamidés aromatiques, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 349566. — 2 avril 1904. — 3 avril. — 3 juin 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire digérer ou à faire bouillir les arylsulfamides aromatiques en suspension dans l'eau ou dissoutes dans un dissolvant avec de l'acide nitrique dilué.

Description. — Exemple : Chauffer en remuant 26,1 kil. du dérivé p-toluènesulfamide de l'o-toluidine bien pulvérisé avec 200 litres d'eau et 42 kilogrammes d'acide nitrique à 32°,5 Bé.

$$\overset{CH^3}{|}\ C_6H_4 - AzH - SO^2 - C_6H_4 - CH^3$$

La réaction est complète au bout de 6 à 8 heures, si l'on chauffe à l'ébullition on obtient le nitrodérivé

$$AzO^2 - C_6H_3(CH^3) - AzH - SO^2 - C^6H^4 . CH^3$$

fusible à 173°-175°.

Procédé de fabrication de laques, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer (All.), rep. par Thirion. — (Br. 349587. — 21 décembre 1904. — 3 avril. — 3 juin 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 10 juin 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de laques avec les azoïques dérivés de la combinaison de l'o-anisidine ou o-toluidine avec l'acide 1-naphtol-5-sulfonique.

Description. — Exemple : Mettre en suspension dans 200 kilogrammes d'eau, 10 kilogrammes d'une pâte faite avec 10 $^0/_0$ d'hydrate d'aluminium. Ajouter 6 kilogrammes du colorant azoïque obtenu par combinaison du diazo de l'anisidine avec l'acide 1-naphtol-5-sulfonique, puis on fait couler dans le mélange résultant une solution de chlorure de baryum à 5 $^0/_0$ pour produire une laque.

Production d'un colorant bleu de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer (All.), rep. par Thirion. — (Br. 349606. — 27 décembre 1904. — 4 avril. — 7 juin 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 31 mai 1904.)

Objet du brevet. — En traitant l'α amidoanthraquinone à une température de 200° et au delà par du chlore ou du brome, on obtient un colorant qui teint dans la cuve le coton non mordancé en nuances bleues très solides.

Description. —Exemple : Dans un bain d'huile, on chauffe 10 kilogrammes d'amidoanthraquinone à 220° et on y fait passer un courant modéré de chlore. Quand la quantité de colorant n'augmente plus, on interrompt le courant de chlore et l'on mélange la fonte avec 100 kilogrammes de nitrobenzène chaud pour dissoudre et on extrait le colorant de la solution.

B. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

COLORANTS SULFURÉS

Oxydation des matières colorantes sulfurées. A. Klipstein et C°, à New-York. — (Br. américain 769059. — 23 décembre 1903. — 30 août 1904.)

Après teinture on traite par une huile essentielle très finement divisée et soumet à l'action de l'air, il y a formation d'ozone.

Procédé de préparation d'auramines alkylées. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 720920. — 29 mai 1902. — 17 février 1903.)

On obtient par exemple la benzylauramine en chauffant une base telle qu'une tétraalkylparadiamidobenzophénoneimide avec du chlorure de benzyle en présence d'un corps susceptible de se combiner aux acides.

La benzylauramine ainsi obtenue fond à 116° C, elle est facilement soluble dans le chloroforme et l'alcool chaud, insoluble dans l'eau et difficilement soluble dans l'éther, avec les acides minéraux elle forme des sels cristallins jaunes et elle teint le coton mordancé tout comme l'auramine.

Matière colorante jaune. Joseph Turner, à Huddersfield. — (Br. américain 743778. — 10 avril. — 10 novembre 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant une solution aqueuse d'acide métadinitrodiphénylamineparasulfonique avec de l'acide nitrique et précipitant par l'eau salée. Elle se présente sous la forme d'une poudre jaune brillant soluble dans l'eau.

Matière colorante noire. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 756571. — 6 février 1903. — 5 avril 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant un produit intermédiaire de la naphtazarine par un thiosulfate en présence d'acide sulfurique. Elle se dissout dans l'eau avec une coloration violette ; sa solution dans la soude caustique diluée est verte et devient bleue par exposition à l'air. Elle se dissout avec une coloration rouge violet dans l'acide sulfurique concentré et donne sur laine des teintes violettes qui passent au noir vert par traitement au bichromate et acide acétique.

Procédé d'impression au moyen des matières colorantes sulfurées. Fabriques des produits chimiques, de Thann et Mulhouse. — (Br. américain 747295. — 18 mars 1902. — 15 décembre 1903.)

Les matières colorantes sulfurées précipitées de leur solution et contenant du soufre libre, mais pas de sulfures alcalins, sont mélangées à un épaississant contenant de l'eau, un carbonate ou bicarbonate alcalin et *au moins un agent de réduction*. On imprime avec cette pâte qui renferme la matière colorante sous la forme non réduite, puis on vaporise afin de former le sulfure alcalin nécessaire au fixage de la couleur.

MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES

Matière colorante azoïque. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 770177. — 29 mars. — 13 septembre 1904.)

On obtient une matière colorante orthohydroxyazoïque en faisant réagir le carbonate de sodium et un hypochlorite sur l'acide diazo-1-2-4-naphtylaminedisulfonique et en combinant l'orthohydroxydiazodérivé en β-naphtol. Cette matière colorante fournit une solution bleue avec le carbonate de soude dilué ; une solution rouge violet avec la soude caustique diluée et une solution bleue avec l'acide sulfurique concentré. Elle donne sur la laine non mordancée des teintes rouge violet foncées qui passent au noir bleu sous l'action du bichromate de potassium. L'acide libre possède la formule :

$$C^{10}H^{5}(SO^{3}H)(OH) - M = Az - C^{10}H^{6}(OH)$$

Matière colorante azoïque. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 778476. — 5 octobre. — 27 décembre 1904.)

Le diazodérivé de l'acide 1-2-amidonaphtol-3-6-disulfonique est combiné au β-naphtol en solution très concentrée et en présence d'un excès d'alcali. On obtient ainsi une poudre brune soluble dans l'eau avec une couleur rouge bleu tournant au bleu pur par addition de soude, peu soluble dans l'alcool avec une coloration rouge, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue.

Cette matière colorante donne sur laine en bain additionné d'acide sulfurique des teintes rouge bordeaux qui sont transformées en un brillant noir bleuté par traitement au bichromate.

Matière colorante disazoïque noire. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 778610. — 30 juillet. — 27 décembre 1904.)

L'acide sulfonique de la métaphénylènediamine est tétrazoté par un excès de nitrite et le dérivé obtenu est combiné au β-naphtol. La matière colorante se présente sous la forme d'une poudre à reflets métalliques soluble dans l'eau chaude avec une coloration bleu violet ; une addition d'acide à cette solution fait passer la couleur au rouge, tandis que des flocons brun rouge se séparent.

Cette matière colorante donne directement sur laine des teintes rouges qui passent au noir par traitement au bichromate.

Matière colorante azoïque bleu rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 786767. — 17 novembre 1904. — 4 avril 1905.)

Cette matière colorante peut être obtenue en traitant par l'acide β-naphtoldisulfonique-R le diazodérivé de la 3,4,6-trichloroaniline. La laque baryum-aluminium possède une couleur bleu rouge. L'étain et l'acide chlorhydrique transforment cette matière colorante en acide amidonaphtoldisulfonique et 3-4-6-trichloraniline.

Matière colorante rouge. K. Œhler Anilin und Anilinfarben Fabrik, Offenbach, M. — (Br. américain 787046. — 7 janvier. — 11 avril 1905.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison de l'acide 2-6-nitrodiazophénol-4-sulfonique avec l'acide crésotinique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge jaune et dans les alcalis étendus avec une coloration rouge. Elle donne sur laine des teintes jaune rouge qui passent au rouge vin par traitement subséquent au chrome.

Matière colorante nitroazoïque. Anilin Color et Extract Works, autrefois Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. américain 790363. — 21 octobre 1904. — 23 mai 1905.)

On nitre l'acide naphtalène-1-2-diazooxy-4-sulfonique et on le combine en β-naphtol. Sous la forme de son sel de sodium, cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre brun noir à reflets métalliques, facilement soluble dans l'eau avec une coloration bleu noir. Dans sa solution aqueuse, les acides minéraux forment un précipité brun rouge. En bain acide, elle donne sur laine des teintes brun rouge qui, par traitement au bichromate, sont transformées en noir suie extrêmement solide à la lumière et au foulage.

Matière colorante azoïque. Anilin Color and Extract Works, autrefois Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. américain 790364. — 1er novembre 1904. — 23 mai 1905.)

En sulfonant la matière colorante azoïque obtenue en combinant au β-naphtol l'anhydride 1-diazo-2-naphtol-4-sulfonique, on obtient une poudre à reflets métalliques verts, facilement soluble dans l'eau froide avec une coloration framboise tournant au bleu pur par addition d'ammoniaque. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu foncé. En bain acidulé par l'acide acétique, elle donne sur laine des teintes brun rouge qui tournent au bleu noir sous l'action des sels de chrome et en violet noir sous l'action des sels de cuivre.

Matière colorante jaune. Farenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 791524. — 13 mars. — 6 juin 1905.)

Cette nouvelle matière colorante jaune tétrazoïque peut être obtenue par la combinaison du dérivé tétrazoïque de l'acide benzidinemétadisulfonique avec 2 molécules de phénylméthylpyrazolone. Son sel de sodium se présente sous la forme d'une poudre rouge jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune verdâtre. Réduite par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, elle donne de l'acide benzidinemétadisulfonique et de l'amidophénylméthylpyrazolone. En bain acide, elle teint la laine en jaune.

Matière colorante jaune. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 791525. — 13 mars. — 6 juin 1905.)

Cette matière colorante tétrazoïque peut être obtenue en combinant un tétrazodérivé de l'acide benzidinemétadisulfonique, 1 molécule de phénylméthylpyrazolone et 1 molécule de α-méthylindol. Son sel de sodium est une poudre brune soluble dans l'eau et l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune. Par réduction convenable au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique, elle donne de l'acide benzidinemétadisulfonique, de l'amidométhylphénylpyrazolone et de l'amido-α-méthylindol. En bain acide, elle teint la laine en jaune.

Matière colorante jaune. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 791526. — 13 mars. — 6 juin 1905.)

Cette matière colorante peut être obtenue en combinant 2 molécules de α-méthylindol au dérivé tétrazoïque de l'acide benzidinemétadisulfonique. Son sel de sodium est une poudre jaune brun, soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune. Par réduction convenable au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique, elle donne de l'acide benzidinemétadisulfonique et de l'amido-α-méthylindol. En bain acide elle teint la laine en jaune.

ANTHRACÈNE

Matière colorante anthraquinonique. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 778036. — 27 juin. — 20 décembre 1904.)

Cette matière colorante est obtenue par sulfonation de la 1-4-diparatoluido-5-oxyanthraquinone ayant pour formule :

OH — CO — AzHC^7H^7 / CO — AzHC^7H^7

Sous la forme de son sel de sodium, c'est une poudre verte donnant avec l'eau une solution verte qui ne change pas par addition de carbonate de sodium mais tourne un peu au bleu par addition d'alcalis caustiques. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte et donne des teintes vertes résistant bien à la lumière, aux acides et aux alcalis sur la laine non mordancée ou sur la laine et sur le coton mordancés au chrome.

On peut traiter de la même façon les anthraquinones ayant pour formule générale :

$$C^{14}H^{5}O^{2}\begin{cases} AzHR\ (1) \\ AzHR\ (2) \\ OH\ \ (5) \end{cases}$$

dans laquelle R représente un radical aromatique tel que phényl, tolyl, xylil, etc.

Acides orthodioxyanthraquinonesulfoniques. Michel Jljinski, à Krefeld. — (Br. américain 778670. — 29 décembre 1903. — 27 décembre 1904.)

Ces acides sont obtenus en chauffant sous pression les sels alcalins des acides orthosulfoanthraquinones avec des dérivés des terres alcalines et des agents oxydants. On peut obtenir ainsi un acide formant des sels alcalins très solubles et des sels alcalinoterreux difficilement solubles. Son sel de baryum $C^{28}H^{14}S^{2}Ba$ (*sic*) forme des aiguilles orange difficilement solubles dans l'eau froide. Cet acide teint en violet rouge la laine mordancée.

Matière colorante dérivée de l'anthraquinone. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 779825. — 8 octobre 1903. — 10 janvier 1905.)

Cette matière colorante est obtenue en condensant un acide purpurinesulfonique avec l'acide métanilique. Elle se dissout dans l'eau chaude avec une coloration rouge qui passe au violet par addition d'ammoniaque ou de carbonate de sodium. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge et devient violet bleu par addition d'acide borique. A chaud, elle se dissout dans l'aniline avec une coloration violette. Elle teint en bleu la laine non mordancée ou mordancée au chrome.

Matière colorante vert bleu. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 785121. — 20 décembre 1904. — 21 mars 1905.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant par la formaldéhyde et l'acide sulfurique le produit obtenu en chauffant avec du chlorure cuprique, du nitrobenzène et du nitrate de sodium la 1-3-dibromo-2-amidoanthraquinone.

A l'état sec, c'est une poudre bleu foncé, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun olive. Elle est transformée en un hydrodérivé par réduction convenable au moyen d'hydrosulfite et de soude caustique et la solution alcaline ainsi obtenue se comporte comme une cuve d'indigo et teint en bleu vert le coton non mordancé.

Matière colorante bleu vert. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 785122. — 21 décembre 1904. — 21 mars 1905.)

On traite par la formaldéhyde et l'acide sulfurique la matière colorante du brevet américain 682523, du 20 septembre 1901. La matière colorante ainsi obtenue possède les mêmes propriétés que celles décrites dans le brevet précédent.

Matière colorante verte.

On traite par le formaldéhyde et l'acide sulfurique le produit obtenu en chauffant la 1-4-diamido-2-3-dibromoanthraquinone avec du chlorure cuivrique, du nitrobenzène et du nitrate de sodium. La matière colorante ainsi obtenue se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une solution vert jaunâtre. Elle peut être réduite par la soude caustique et l'hydrosulfite. La solution alcaline formée fonctionne comme une cuve d'indigo et donne sur coton des teintes vertes.

Matière colorante anthracénique violette. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 786085. — 17 novembre 1904. — 28 mars 1905.)

On condense la β-amidoanthraquinone avec la glycérine en présence d'acide sulfurique. On obtient ainsi une poudre jaune olive se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun rouge et une fluorescence verte. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une coloration jaune. Par fusion avec les alcalis caustiques, elle fournit une matière colorante violette possédant des propriétés similaires à celles de l'indanthrène.

Matière colorante anthracénique verte. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 775367. — 21 juillet. — 22 novembre 1904.)

Cette nouvelle matière colorante est une hydroazine de la série anthracénique obtenue en chauffant, avec du chlorure de cuivre et un liquide approprié, la 1-4-diamido-2-3-dibromoanthraquinone. Elle se présente sous la forme d'aiguilles bleu noir insolubles dans l'alcool, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte ; elle est transformée par le dérivé hydro correspondant par réduction au moyen d'hydrosulfite et de soude caustique. La solution alcaline ainsi obtenue se comporte comme une cuve d'indigo et teint en vert le coton non mordancé en exposant les fibres à l'air.

Matière colorante anthracénique bleue. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 775368. — 21 juillet. — 22 novembre 1904.)

Cette hydroazine anthracénique s'obtient en chauffant avec du chlorure de cuivre et un liquide approprié la 1-méthylamido-2-bromoanthraquinone. Elle se précipite sous la forme d'aiguilles microscopiques bleues, solubles à chaud dans la nitrobenzine, l'aniline et la quinoléine avec une coloration bleu verdâtre et soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune brun. La solution alcaline obtenue par réduction au moyen d'un hydrosulfite et de soude caustique se comporte comme un bain d'indigo et teint en bleu par le coton non mordancé.

Matière colorante anthracénique bleu vert. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 775369. — 30 juillet. — 22 novembre 1904.)

Cette hydroazine anthracénique est obtenue en chauffant avec du chlorure de cuivre et un liquide approprié, la 1-3-dibromo-2-amidoanthraquinone ; elle se présente sous la forme d'aiguilles bleues solubles

à chaud dans la nitrobenzine et l'aniline avec une coloration bleu vert et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun olive. La solution alcaline obtenue par réduction au moyen d'un hydrosulfite et de soude caustique se comporte comme une cuve d'indigo et teint en bleu vert le coton non mordancé.

DIVERS

Ethers sulfoniques. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 765597. — 27 août 1903. — 19 juillet 1904.)

En traitant par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique les éthers crésoliques de l'acide paratoluène sulfonique, on obtient des corps de la formule

$$C^3H^4\langle{}^{COH}_{OSO^2C^7H^7}$$

ce sont des corps cristallins blancs, difficilement solubles dans l'eau, mais se dissolvant facilement dans l'éther et dans l'alcool chaud, et fondant à une température inférieure à 100° C. Saponifiés, ils donnent de l'acide paratoluènesulfonique et de l'hydroxybenzaldéhyde.

Procédé de préparation de l'acide ω-cyanométhylanthranilique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwingshafen. — (Br. américain 765596. — 11 août 1903. — 19 juillet 1904.)

Le produit de condensation de la formaldéhyde et de l'acide anthranilique, insoluble dans les solutions sodiques diluées, est traité par un sulfite et un cyanure ou l'acide cyanhydrique.

Mordant de stéaramide. A. Mueller-Jacobs, à Richmond Hill, N. Y., 18 décembre 1903. — 9 août 1904.)

La stéaramide est dissoute dans un solvant approprié et s'emploie comme mordant dans la teinture des fibres textiles au moyen des couleurs d'aniline.

Composition pour teinture et apprêt. G. M. Lawton, à Worcester, Mass.— (Br. américain 768809. — 6 juin. — 30 août 1904.)

Ce bain renferme du bois de campêche, du sumac, de la noix de galle, de la flavine, du bicarbonate de sodium et de la terre à foulon.

Procédé de teinture des fibres textiles. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 74674. — 25 février 1901. — 15 décembre 1903.)

On teint en bleu les fibres textiles en les plongeant dans une solution obtenue en traitant l'indanthrène par l'hydrosulfite de sodium. Les fibres ainsi teintes deviennent vertes sous l'action de l'acide nitrique, de l'acide chromique ou du chlore, mais redeviennent bleues par traitement à l'hydrosulfite.

BREVETS PRIS EN AMÉRIQUE

Analysés par M. Jandrier

PRODUITS CHIMIQUES

Obtention de chromates. Chemische Fabrik Griesheim Elektron, à Francfort-s/M. — (Br. américain 784640. — 16 juillet 1903. — 14 mars 1905.)

On chauffe à une température n'excédant pas 500° un mélange de minerais de chrome avec une lessive de potasse caustique à 50° B^{é}, on sépare par lixiviation le chromate formé et on évapore.

Dithionate de plomb. A.-J. Betts, à Troy, N.-Y. — (Br. américain 785791. — 11 avril 1904. — 28 mars 1905.)

On fait réagir l'anhydride sulfureux sur le peroxyde de manganèse, de la solution on précipite le peroxyde de manganèse par le peroxyde de plomb.

Production d'oxygène au moyen de peroxydes alcalins. The Kœssler et Hasslacher Chemical C°, à New-York. — (Br. américain 788256. — 5 février 1904. — 25 avril 1905.)

Ce procédé consiste à amener en contact avec une masse solide de peroxyde de sodium fondu, un liquide approprié, de l'eau, par exemple.

Obtention de chlorates et perchlorates. Marcel Coulern, à Genève. — (Br. américain 788631. — 12 novembre 1904. — 2 mai 1905.)

On électrolyse un chlorure alcalin, l'alcali qui se forme est neutralisé par du chlorure de plomb, enfin on transforme l'hydroxyde de plomb en peroxyde.

Production de sulfate de cuivre. A.-L. Walker, à New-York. — (Br. américain 788862. — 14 avril 1904. — 2 mai 1905.)

Dans un bain d'acide sulfurique chaud on plonge du cuivre divisé et on le retire pour le replonger aussitôt après.

Perborate de sodium. Kœssler et Hasslacher Chemical C°, à New-York. — (Br. américain 788780. — 2 septembre 1904. — 2 mai 1905.)

On fait réagir en proportions moléculaires le peroxyde de sodium sur l'acide borique en présence d'une proportion équivalente d'acide sulfurique, on refroidit et sépare le perborate de sodium formé.

Extraction de sels de potassium. Aurélius J. Swayze, à Danville, N.-Y. — (Br. américain 789074. — 5 juillet 1904. — 2 mai 1905.)

On chauffe en vase clos un mélange de feldspath potassique de gypse et de charbon et on recueille dans l'eau les substances volatilisées.

Production de fluosilicates alcalins. J.-A. Reich, à Vienne. — (Br. américain 789671. — 14 septembre 1904. — 9 mai 1905.)
Les silicofluorures alcalins sont chauffés avec de la chaux pour produire des alcalis caustiques. Le résidu est traité par un acide et de cette solution on précipite l'acide fluosilicique au moyen d'un sel de sodium, par exemple, si l'on veut obtenir du fluosilicate de sodium.

Formation de phosphate dibasique de calcium. R. Arens, à Marxloh. — (Br. américain 789647. — 7 novembre 1903. — 9 mai 1905).
Les solutions de bisulfite de calcium renfermant du phosphate monobasique de calcium sont ajoutées à une solution de phosphate monobasique de calcium portée à une température de 85 à 90° C.

Traitement des phosphates. F. Darlington, à Great Barrington, Mass. — (Br. américain 789438. — 25 février. — 9 mai 1905).
On porte à une haute température dans un four électrique un mélange de phosphate de calcium, de chlorure de sodium et de charbon en excès, il se forme du chlorure de phosphore et des carbures de calcium et de sodium.

Traitement des phosphates. F. Darlington, à Great Barrington, Mass. — (Br. américain 789439. — 25 février. — 9 mai 1905.)
Le mélange indiqué dans le brevet précédent est chauffé au four électrique en présence d'azote, il se forme du chlorure de phosphore et des cyanamides qui, traitées par l'eau, donnent de l'ammoniaque et des carbonates de calcium et de sodium.

Traitement des phosphates en vue de la production de chlorures de phosphore et de cyanures alcalins. F. Darlington. à Great Barrington, Mass. — (Br. américain 789480. — 25 février. 9 mai 1905.)
On opère comme dans le brevet précédent. Une partie des cyanamides est décomposée par l'eau de façon à obtenir du carbonate de sodium qui, fondu avec une autre partie des cyanamides, donnera des cyanures alcalins.

Production d'hydrosulfites. A. Frank, Charlottenbourg. — (Br. américain 777669. — 8 mars 1900. — 20 décembre 1904.)
On introduit dans la cellule cathodique d'un système électrolytique une solution de bisulfite que l'on s'efforce de maintenir à peu près neutre (*sic*) pendant l'électrolyse. Le compartiment de l'anode renferme le sel d'un métal alcalin.

Production d'oxyde de baryum au moyen de carbonate de baryum. Gebrüder Siemens et C°, à Charlottenbourg. — (Br. américain 779210. — 5 avril 1904. — 3 janvier 1905.)
On chauffe en rouge sombre un mélange de carbonate et de nitrate de baryum additionné ou non d'un réducteur.

Production de silicofluorure de plomb. A.-O. Granger, à Carterwille Ja. — (Br. américain 779091. — 2 mai 1903. — 3 janvier 1905.)
On traite la galène par l'acide fluosilicique d'une densité de 1,80 environ et on envoie de l'air dans le mélange, on ajoute ensuite de l'eau pour former une solution.

Production de silicofluorure de plomb. A.-O. Granger, à Carterwille, Ja. — (Br. américain 779092. — 27 août 1903. — 3 janvier 1905.)
On ajoute un dérivé oxygéné du plomb à de l'acide hydrofluosilicique, on chauffe pour accélérer la réaction, ajoute de l'eau et filtre.

Composition pour chauffage. Fireless Heating C°, à New-York. — (Br. américain 780352. — 3 octobre 1904. — 17 janvier 1905.)
Un mélange renfermant environ 25 $^0/_0$ d'acétate de plomb, 50 $^0/_0$ de sulfite de sodium et 25 $^0/_0$ d'acétate de sodium est employé pour retenir et ensuite émettre graduellement de la chaleur.

Obtention de sulfate double d'aluminium et de sodium. G.-E. Hipp, à Buffalo, N.-Y. — (Br. américain 781341. — 15 décembre 1902. — 31 janvier 1905.)
Le sulfate acide, résidu de la fabrication de l'acide nitrique est dissous, puis purifié par addition d'un sulfure alcalin, on filtre, ajoute un produit alumineux, filtre de nouveau et ajoute assez de sulfate d'aluminium pour produire le sulfate double, on acidifie, concentre et calcine.

Procédé d'obtention d'acide nitrique. H.-W. Hemingway, à Walthamstow, Angleterre. — (Br. américain 781826. — 10 novembre 1902. — 7 février 1905.)
On chauffe à 170° Fah. un mélange de nitrate de sodium, d'acide sulfurique et d'eau, puis on ajoute peu à peu du sulfate de fer et on condense en présence d'air les vapeurs nitreuses qui se forment; comme sous-produits, on obtient du sulfate de sodium et du sulfite ferrique.

Procédé d'obtention de gypse cristallisé. William Brothers, à Prestwich. — (Br. américain 782321. — 29 février 1904. — 14 février 1905.)
On fait chauffer un sulfate de chaux quelconque en solution aqueuse à une température de 176 à 260° Fah. de façon à former des cristaux de $2(CaOSO^4H^2O)$, par refroidissement on obtient des cristaux de $CaSO^4\ 2H^2O$, on agite afin d'obtenir des cristaux détachés, on filtre et sèche.

Obtention d'oxygène. G.-F. Jaubert, à Paris. — (Br. américain 782609. — 29 janvier 1904. — 14 février 1905.)
On ajoute une solution à 15 $^0/_0$ de sulfate de fer à un mélange de 100 parties de chlorure de chaux et 5 parties de sulfate de cuivre.

Procédé de revification des substances de contact. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 782782. — 31 octobre 1902. — 14 février 1905.)

Les substances de contact ayant servi à l'obtention d'acide ou d'anhydride sulfurique sont traitées par un courant de gaz sec riche en acide sulfureux.

Procédé pour la séparation de l'oxygène. J.-E. Johnson Gr., à Langdale Va. — (Br. américain 783045. — 30 avril 1903. — 21 février 1905.)

On porte de l'air liquide à la température d'ébullition de l'azote, on sépare ce gaz du liquide restant riche en oxygène et on s'en sert pour refroidir une nouvelle quantité d'air.

Tétrafluorure de carbone. J.-A. Lyons et E.-C. Broadwell, à Chicago. — (Br. américain 785961. — 16 septembre 1903. — 28 mars 1905.)

On électrolyse avec une anode de charbon un fluorure métallique fondu, le métal se dépose à la cathode tandis que le fluor gazeux libéré se combine au charbon placé à l'anode pour former du tétrafluorure de carbone.

Obtention de bore par électrolyse. J.-A. Lyons et E.-C. Broadwell, Chicago. — (Br. américain 785962. — 16 septembre 1903. — 28 mars 1905.)

On électrolyse le borate d'un métal électropositif en se servant d'une anode réductrice et d'un courant de grande intensité à l'anode.

Production d'ammoniaque. W. Hoopes, à Pittsburgh Pa. — (Br. américain 791194. — 14 décembre 1904. — 30 mai 1905.)

On électrolyse dans une cuve à diaphragme une solution de sel d'ammonium, l'anode plongeant dans une solution de chlorure de sodium. On recueille à la cathode de l'ammoniaque et de l'hydrogène, on les sépare et on combine l'hydrogène au chlore.

Production de blanc de plomb. C.-P. Townsend, à Washington, D.-C. — (Br. américain 791956. — 22 mars 1904. — 6 juin 1905.)

Dans un électrolyte susceptible de fournir un dissolvant du plomb et renfermant un carbonate alcalin, on fait passer un courant électrique en se servant d'une anode en plomb. La cathode est protégée par un diaphragme contre tout contact de substances contenant du plomb, de sorte que le blanc de plomb ne se forme que dans l'anolyte.

Antimoine par électrolyse. A.-G. Betts, à Troy, N.-Y. — (Br. américain 792307. — 20 mai 1904. — 13 juin 1905.)

On électrolyse dans une cuve à diaphragme du trifluorure d'antimoine et un sulfate en se servant d'une cathode appropriée et d'une anode en plomb ayant une surface beaucoup plus petite que celle de la cathode.

Conversion du sulfate de plomb en hydroxyde. A.-S. Ramage, à Détroit, Mich. — (Br. américain 787541. — 16 décembre 1904. — 18 avril 1905.)

Le sulfate de plomb est traité par un excès d'hydroxyde alcalin, il se forme de l'hydroxyde de plomb et une solution renfermant du plomb. Cette solution, mise en contact avec du sulfate de plomb, donne lieu à la formation de sulfate de plomb basique. Le mélange de sulfate et de sulfate basique est traité par une solution d'hydroxyde qui forme de l'hydroxyde de plomb et on a ainsi un cycle d'opérations.

Obtention d'oxygène au moyen des hypochlorites. J.-F. Jaubert, à Paris. — (Br. américain 790504. — 7 décembre 1903. — 23 mai 1905.)

On emploie comme agent catalytique un mélange de sulfate de fer ou de manganèse et de sulfate de cuivre.

Production d'acide chlorhydrique. F.-W. Westhausser, à Hohenheim. — (Br. américain 791306. — 24 septembre 1904. — 30 mai 1905.)

On amène les composants de l'acide chlorhydrique chauds et humides en présence de chlorure d'aluminium.

Production d'hydrosulfites. L. Descamp, à Lille. — (Br. américain 791675. — 6 juillet 1903. — 6 juin 1905.)

A une solution concentrée d'acide sulfureux on ajoute un excès de zinc en poudre et on agite sans tenir compte de la température, on décante ensuite et ajoute de la chaux caustique à la solution.

Nitrites. Jacob Grossmann, à Manchester. — (Br. américain 792515. — 15 mars 1904. — 13 juin 1905.)

Les nitrates sont fondus en présence de graphites et d'un hydrate ou un oxyde de métal alcalino-terreux.

Appareil pour la préparation d'anhydride sulfurique par la méthode de contact. G. Eschellmann et A. Harmuth, à Saint-Pétersbourg. — (Br. américain 792205. — 6 février. — 13 juin 1905.)

ELECTROCHIMIE

Séparation électrolytique. W. Hoopes, à Pittsburgh Pa. — (Br. américain 788315. — 30 novembre 1904. — 25 avril 1905.)

On électrolyse un sel anhydre de magnésium, par exemple, dissous dans de l'ammoniaque anhydre. L'anode est constitué par du métal (magnésium) impur dont les impuretés sont insolubles ou si solubles qu'elles ne peuvent être précipitées à la cathode. On refroidit l'électrolyte.

Raffinage électrolytique des alliages de cuivre-nickel. A.-G. Betts, à Troy, N.-Y. — (Br. américain 789523. — 11 avril 1904. — 9 mai 1905.)

On électrolyse une solution de sulfate de cuivre et de nickel en se servant d'une anode de plomb

spongieux, il se dépose du nickel sur une cathode appropriée. On ramène à l'état de plomb spongieux le sulfate de plomb formé en s'en servant comme cathode, l'acide sulfurique formé est électrolysé avec une anode de cuivre pour former du sulfate de cuivre et une cathode de peroxyde de plomb.

Traitement des boues provenant du raffinage électrolytique du plomb. A.-G. BETTS, à Troyes, N.-Y. — (Br. américain 793039. — 20 mai 1904. — 20 juin 1905.)

Les boues anodiques provenant du raffinage du plomb sont traitées par une solution de sulfate ferrique, la solution est séparée de la partie insoluble, l'argent dissous est précipité au moyen de cuivre métallique, puis on électrolyse avec une anode insoluble, de façon à précipiter le cuivre et former du sulfate ferrique. La partie insoluble dans le sulfate ferrique est traitée par une solution d'acide fluorhydrique qui dissout l'antimoine que l'on précipite ensuite électrolytiquement.

Electrode. UNION CARBIDE C°, à Niagara Falls. — (Br. américain 779733. — 28 juin 1904. — 10 janvier 1905.)

Cette électrode est constituée par un mélange de carbure de calcium, de coke et d'un hydrocarbure liquide.

Séparation électrochimique de métaux. W.-M. JOHNSON, à Hartford, Conn. — (Br. américain 780191. — 23 juin 1902. — 17 janvier 1905.)

Le fer renfermant du cuivre et des métaux précieux est électrolysé dans une solution de chlorure ferreux et chlorure d'ammonium acidulée par un peu d'acide acétique. Le fer se dépose à la cathode, les métaux précieux sont précipités et, de temps à autre, on précipite le cuivre de l'électrolyte par cémentation, ce qui maintient le fer de l'électrolyte à l'état d'oxyde ferreux.

Procédé pour extraire le fer de ses minerais. SYNDICAT DE L'ACIER GÉRARD, à Paris.— (Br. américain 780651. — 27 juin 1902. — 24 janvier 1905.)

On chauffe un mélange de minerai de fer et de charbon de façon à produire un métal spongieux au travers duquel on fait passer un courant électrique de faible intensité ; on sépare ainsi du fer fondu que l'on traite en présence d'un gaz oxydant par un courant électrique de haute intensité.

Procédé de production de cuivre pur. L.-M. LAFONTAINE, à Paris. — (Br. américain 782145. — 12 septembre 1903. — 7 février 1905.)

Le minerai est aggloméré avec de la chaux et transformé en plaques qui serviront d'anodes dans un électrolytique renfermant du sulfate de cuivre, de l'acide sulfurique et de la suie calcinée ; le cuivre pur se dépose sur les cathodes.

Production électrolytique de superoxydes en solution alcaline. THE ELECTRIC STORAGE BATTERY C°, à Philadelphie, Pa. — (Br. américain 783989. — 17 mai 1902. — 21 février 1905.)

On fait passer un courant électrique dans une solution alcaline faible renfermant un radical acide en se servant de nickel comme anode, on superoxyde ce métal.

EXPLOSIFS

Allumettes. J.-H. CHRISTENSEN, à Copenhagen. — (Br. américain 786629. — 10 juillet 1903. — 4 avril 1905.)

L'extrémité des allumettes est tout d'abord plongée dans un bain de nitration, puis on les lave et on les imprègne d'une composition renfermant les sels d'un acide faible.

Explosif. Max BIELEFELD, à Berlin. — (Br. américain 789252. — 6 janvier 1902. — 9 mai 1905.)

Cet explosif est formé de 40 parties de nitroglycérine, 2 parties de fulmi-coton, 8 parties d'huile de paraffine, 4 parties de naphtaline, 12 parties de farine, 2 parties de sciure de bois, 27 parties de nitrate d'ammonium et 5 parties de nitrate de potassium.

Explosif. Léon THOMAS, à Paris. — (Br. américain 790089. — 23 février 1904. — 16 mai 1905.)

Mélange de nitroglycérine, dinitrotoluène fusible à 20° C., nitrocellulose, salpêtre, cellulose de soude.

Explosif. A.-E. STANLEY, à Ellinwood Kans. — (Br. amércain 789943. — 24 février. — 16 mai 1905.)

Mélange de farine de maïs, soufre, glycérine, alcool, salpêtre et chlorate de potasse.

Nitration d'hydrates de carbone. Arthur HOUGH, à Dover, N.-Y. — (Br. américain 790840. — 13 juin 1903. — 23 mai 1905.)

On obtient un amidon fortement nitré en maintenant en présence d'amidon sec de l'acide nitrique et un excès d'acide sulfurique anhydride, après séparation des acides, on lave le produit obtenu avec de l'ammoniaque, il est absolument insoluble dans l'ammoniaque chaud et renferme 16,5 $^0/_0$ d'azote.

Explosif. A. FRANK, à Charlottenbourg. — (Br. américain 792511. — 10 août 1904. — 13 juin 1905.)

A du nitrate d'ammonium, on ajoute plus de cyanamide que l'oxygène dégagé par l'explosion peut en oxyder.

Explosif. A FRANK, à Charlottenburg. — (Br. américain 792512. — 10 août 1904. — 13 juin 1905.)

On fait un mélange de nitrocellulose et de nitroglycérine et on ajoute plus de cyanamide que l'oxygène dégagé pendant l'explosion peut en oxyder.

Composition pyrotechnique. K. HUFNAGEL, à Silberhütte-Anhalt. — (Br. américain 775822. — 15 septembre. — 22 novembre 1904.)

Mélange d'argile rouge, de phosphore blanc et amorphe, de chlorate de potasse et de gomme arabique.

Explosif. Müller-Jacob, à New-York. — (Br. américain 777125. — 13 juin 1902. — 13 décembre 1904.)

On imprime sur la surface d'une cellulose explosive, au moyen d'une solution aqueuse gommée renfermant du picrate d'ammonium et du chlorate de potasse.

Explosif. C.-E. Bichel, à Hambourg. — (Br. américain 779760. — 22 novembre 1902. — 10 janvier 1905.)

Cet explosif est constitué par une substance gélatineuse dissoute dans un alcool polyatomique (de la colle dissoute dans la glycérine, par exemple), de la nitroglycérine et du coton-poudre.

Composition pour allumettes. H.-Staier, à Brooklyn. — (Br. américain 779674. — 7 mai 1904. — 10 janvier 1905.)

On mélange 20 parties de phosphore rouge, 6 parties de soufre, 90 parties de chlorate de potasse, 42 parties de verre en poudre, 8 parties de plâtre, 8 parties d'oxyde de zinc et environ 32 parties de colle.

Amidon nitré. The Eastern Dynamite C°, à Wilmington Del. — (Br. américain 779421. — 21 juillet 1904. — 10 janvier 1905.)

L'amidon, après nitration, est séparé des acides, puis mis à bouillir dans de l'eau en présence de carbonate de calcium.

Amidon nitré. The Eastern Dynamite C°, à Wilmington, Del. — (Br. américain 779422. — 21 juillet 1904. — 10 janvier 1905.)

On obtient un amidon nitré stable en dissolvant ce produit dans un mélange d'alcool et d'acétone, puis séparant ces solvants.

Poudre sans fumée ayant une teneur en azote déterminée. H.-W. Wiley, à Washington. — International Smokeless Powder C°, à Philadelphie. — (Br. américain 781926. — 29 mai 1902. — 7 février 1905.)

On dissout des celluloses nitrées dont on connaît la teneur en azote dans leurs solvants appropriés et on mélange ces solutions en proportions convenables pour l'obtention de la poudre désirée.

PRODUITS ORGANIQUES

Acides cyclohexènecarboxyliques. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 784411. — 6 avril 1903. — 7 mars 1905.)

On obtient des acides ayant pour formule générale :

```
        C
        |
C —/\— C — COOH
C —\/— C
        |
        C
```

en traitant les acides oxycyclohexènecarboxyliques ayant pour formule générale :

```
              C
              |
      C —/\— C — COOH
HO — CH —\/— C
              |
              C
```

ou leurs éthers, par les déshydratants, tels que l'anhydride phosphorique, l'oxychlorure de carbone, le bisulfate de potassium, etc. Ces acides sont des composés incolores difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et les alcalis caustiques ou carbonatés. Ils distillent dans le vide sans décomposition.

L'acide triméthylcyclohexènecarboxylique ayant pour formule probable :

```
   CH3  CH3
     \  /
      C
      |
CH —/\— CH — COOH
CH —\/— CH — CH3
      |
     CH2
```

est une huile incolore épaisse bouillant sans décomposition à 140-142° C. sous une pression de 15 millimètres pouvant être employée en parfumerie.

Acides oxycyclohexènecarboxyliques. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 784412. — 2 mai 1903. — 7 mars 1905.)

Des acides ou leurs éthers ayant pour formule générale :

```
              C
              |
      C —/\— C — COOR
HO — HC —\/— C
              |
              C
```

dans laquelle R représente soit de l'hydrogène, soit un radical alcoolique, peuvent être obtenus en traitant par les réducteurs les acides du type :

```
       C
       |
 C —/\— C — COOH
OC —\/— C
       |
       C
```

L'acide triméthyloxycyclohexanecarboxylique ayant pour formule :

$$\begin{matrix} & CH^3 \quad CH^3 & \\ & \diagdown \;\; \diagup & \\ & C & \\ & | & \\ HO.\,CH - & \bigcirc & - CH - COOH \\ CH^3 - & & - CH - CH^3 \\ & | & \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

obtenu de cette façon est un mélange de deux modifications isomériques toutes deux formant des cristaux incolores fusibles, les uns de 141 à 143° C. et les autres de 151 à 153° C. Le mélange bout à 176-180° C. sous une pression de 8 millimètres. Il est difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther et peut être employé en parfumerie.

Acide C-C-dialkylbarbiturique. Emil Fischer, à Berlin. — (Br. américain 782739. — 22 janvier 1903. — 14 février 1905.)

On obtient un acide diéthylbarbiturique en condensant, en présence d'un alcoolate métallique, l'urée et l'éther diéthylmalonique, le sel de sodium est décomposé au moyen d'un acide. L'acide libre fond à 191° C., il est difficilement soluble dans l'eau, soluble dans les solutions de soude ou de potasse caustiques et, dans ce cas, le métal remplace l'hydrogède du groupe AzH.

Il a des propriétés hypnotiques.

Acide dipropylbarbiturique et analogues. Emil Fischer, à Berlin. — (Br. américain 782740. — 22 janvier 1903. — 14 février 1904.)

Ces acides s'obtiennent comme il est indiqué dans le brevet précédent, ils ont pour formule générale :

$$CO\left\langle\begin{matrix}AzH - CO\\AzH - CO\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}x\\x\end{matrix}\right.$$

L'acide dipropylbarbiturique fond à 145° C.

Acides barbituriques disubstitués. Emil Fischer, à Berlin. — (Br. américain 782741. — 22 janvier 1903. — 14 février 1905.)

Ces acides ont pour formule générale :

$$CO\left\langle\begin{matrix}AzH - CO\\AzH - CO\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}x\\y\end{matrix}\right.$$

dans laquelle x et y représentent deux radicaux différents, tels que méthyl et éthyl. L'acide éthylpropylbarbiturique, par exemple, est obtenu en condensant l'urée et l'éther éthylpropylmalonique. L'acide libre se présente sous la forme de cristaux incolores fusibles à 146° C.

Acides barbituriques trisubstitués. Emil Fischer, à Berlin. — (Br. américain 782742. — 22 janvier 1903. — 14 février 1905.)

On obtient des acides de la formule générale :

$$CO\left\langle\begin{matrix}AzH - CO\\Azy - CO\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}x\\x\end{matrix}\right.$$

dans laquelle x et y représentent un radical quelconque en condensant, en présence d'un alcoolate métallique, une urée monosubstituée et un acide malonique disubstitué. L'acide diéthyl-N-méthylbarbiturique ainsi obtenu fond à 154°,5 C.

Composé d'albumine et de guaïacol. H.-C. Fehrling, à Schaffhouse. — (Br. américain 784107. — 14 janvier 1904. — 7 mars 1905.)

On mélange une solution d'albumine à une solution d'un sel alcalin de guaïacol, puis on acidule avec de l'acide chlorhydrique et on sépare le produit de la réaction.

Dichlorodiméthylfluorane. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 785003. — 14 juin 1904. — 14 mars 1905.)

Ce produit est obtenu par condensation de l'anhydride phtalique avec l'orthochloroparacrésol. Il se présente sous la forme de cristaux incolores facilement solubles dans le chloroforme et la nitrobenzine chaude, difficilement solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration vert jaune.

Obtention de nicotine. A. Kœliker, à Bessel. — (Br. américain 790138. — 30 novembre 1903. — 16 mai 1905.)

L'extrait de tabac contenant de l'acide sulfurique est neutralisé par de la soude caustique, on distille, ajoute de l'acide sulfurique au distillatum, évapore et laisse cristalliser, on ajoute ensuite de la soude caustique pour avoir une réaction alcaline.

Production de camphre au moyen d'isobornéol. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 790601. — 21 décembre 1904. — 23 mai 1905.)

On oxyde l'acétate d'isobornéol et sépare le camphre formé.

Triacétylcellulose. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 790565. — 8 janvier 1902. — 23 mai 1905.)

Ce corps se présente sous la forme d'une masse volumineuse blanchâtre résistant très bien aux car-

bonates alcalins, facilement soluble dans le chloroforme, l'épichlorhydrine, la nitrobenzine et l'acide acétique glacial, soluble dans l'acétone et la pyridine, insoluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, l'acétate d'amyle et la glycérine. Ses solutions l'abandonnent sous forme de pellicules incolores, translucides et flexibles. Il est précipité lorsqu'on verse ses solutions dans l'eau. Il se décompose lorsqu'on le chauffe vers 250° C.

Fabrication des cyanures. Joseph Tcherniac, à Fribourg, Allemagne. — (Br. américain 781472. — 8 août 1904. — 31 janvier 1905.)

Dans la préparation des cyanures alcalins par absorption d'acide cyanhydrique au moyen d'un hydroxyde alcalin, on chauffe ce dernier au-dessous de son poids de fusion, mais à une température telle que toute l'eau régénérée durant l'opération est entièrement vaporisée.

Allylformaldéhydeisosulfocyanate. Simon Fabaron, à Paris. — (Br. américain 782016. — 15 juin 1903. — 7 février 1905.)

On fait réagir à chaud la formaldéhyde sur l'iosulfocyanate d'allyle et la glycérine. Le nouveau produit obtenu a pour formule :

$$\begin{matrix} H \\ C \\ H \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} CAz \\ \\ S - O - C^3H^5 \end{matrix} \right.$$

c'est un antiferment soluble dans l'eau, la glycérine, les aldéhydes, les acides, l'ammoniaque, l'éther, il bout à 200° C. Sa couleur jaune se forme par exposition à l'air ou à la lumière.

Préparation de la théophylline. S.-F. Böhringer et Söhne, à Mannheim Waldhof. — (Br. américain 782154. — 7 février 1903. — 7 février 1905.)

La 8-chlorothéophylline est obtenue en chauffant la 8-chlorocaféine avec une solution de chlore dans l'oxychlorure de phosphore, on refroidit ensuite, distille l'oxychlorure et chauffe avec de l'eau la 7-8-dichlorocaféine formée jusqu'à ce que la solution soit effectuée et qu'il ne reste plus qu'une très faible odeur d'aldéhyde formique ; on filtre, évapore à siccité et reprend par l'ammoniaque qui dissout la chlorothéophylline ; cette dernière peut ensuite être précipitée par un acide.

Pseudocyclocitralidèneacétone. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 782679. — 6 juin 1904. — 14 février 1905.)

On condense avec l'acétone et ses homologues le mélange d'aldéhydes obtenu au moyen de l'acide triméthylcyclohexènecarboxylique, les huiles incolores obtenues sont solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne et possèdent l'odeur de violettes et de roses-thé.

Le pseudocyclocitralidèneacétone bout de 133 à 135° C. sous 8 millimètres de pression et possède une odeur de violette.

Obtention de cyanures. Jacob Grossmann, à Manchester. — (Br. américain 792259. — 16 avril 1903. — 13 juin 1905.)

L'acide cyanhydrique qui se dégage lorsqu'on traite les ferrocyanures par un acide minéral est absorbé dans un alcali caustique, tandis que le résidu est retransformé en ferrocyanure par ébullition avec un alcali caustique en présence d'un excès d'air.

Obtention de cyanures. Jacob Grossmann, à Manchester. — (Br. américain 792260. — 7 février. — 3 juin 1905.)

Comme ci-dessus, mais le résidu est traité par un carbonate alcalin au lieu de l'alcali caustique mentionné.

Obtention de cyanures. Jacob Grossmann, à Manchester. — (Br. américain 792261. — 7 février. — 13 juin 1905.)

L'acide cyanhydrique dégagé lors de la décomposition des ferrocyanures par un acide minéral est absorbé dans un lait de chaux additionné de sulfates alcalins.

Obtention d'acide prussique. Rössler et Hasslacher Chemical C°, à New-York. — (Br. américain 792783. — 17 octobre 1903. — 20 juin 1905.)

On fait passer un mélange gazeux d'azote, d'hydrogène et d'un hydrocarbure au travers d'une flamme à potentiel très élevé et on retire d'une façon continue les produits de la réaction.

Obtention d'acide cyanhydrique. Walther Feld, à Hönningen-s/Rhin. — (Br. américain 792889. — 10 mai 1902. — 20 juin 1905.)

Les substances renfermant du cyanure de fer sont oxydées de façon à transformer le cyanure ferreux en cyanure ferrique, on neutralise ensuite l'alcalinité au moyen de sel d'un métal dont ni l'hydrate, ni l'oxyde, ni le carbonate ne précipitent les composés mercuriques. On traite alors par le cyanure de mercure et décompose par les acides la solution de cyanure de mercure, le mercure est régénéré au moyen d'oxydants et le fer est précipité de la solution par des substances alcalines.

Vernis. A. Tixier et L. Rambaud, à Paris. — (Br. américain 785450. — 22 septembre 1903. — 21 mars 1905.)

On fait réagir à une température de 15 à 20° C. l'acide nitrique dilué sur de l'essence de térébenthine afin d'obtenir autant que possible du terpène cristallisé qu'on lave à l'eau et transforme en terpinol au moyen d'acide sulfurique dilué. Ce terpinol est la base du vernis.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

CHAUFFAGE. — ÉCLAIRAGE

Nouvelle fabrication d'un aggloméré pour charbons maigres et autres produits similaires, par Douschon de Vulitch, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 317842. — 17 janvier. — 7 juin. — 30 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à distiller les hydrocarbures et, en particulier, les goudrons minéraux jusqu'à 280–320° C. Le résidu est additionné de résinate de chaux obtenu en ajoutant de la chaux à de la résine fondue à 180°. On prend 2 à 10 parties de résinate pour 98 à 90 parties du résidu de la distillation.

Nouveau procédé d'incandescence par le gaz obtenu par l'application de fils artificiels à l'état d'oxydes hydratés réfractaires aux atmosphères humides, par Plaissetty. — (Br. 321803. — 2 mai. — 19 septembre 1902. — 20 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner de solutions éclairantes des fils provenant du filage de la cellulose dissociée dans l'oxyde de cuivre ammoniacal ou de nitrocellulose et à faire passer dans un bain alcalin capable de transformer les sels en oxydes hydratés.

Produit facilitant la combustion afin de donner aux combustibles leur maximum de rendement produit dit : « calorigène », par Leteneur, rep. par Guy. — (Br. 322080. — 14 juin. — 26 septembre 1902. — 27 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Produit composé d'huile minérale, 1,5 lit. ; naphtaline, 1 kilogramme ; chlorure de sodium, 2 kilogrammes ; azotate de potassium, 0,500 kil. ; acide azotique, 0,500 kil. ; siccatif, 0,500 kil. Cette proportion est pour 10 tonnes de combustible.

Procédé de fabrication de gaz d'éclairage, par Diledey et Woltereck, rep. par Thierry. — (Br. 322232. — 5 mai. — 2 octobre 1902. — 2 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un mélange de vapeur d'eau surchauffée et d'hydrocarbures, de préférence du pétrole brut, à travers un appareil approprié, contenant du fer ou autre métal approprié sous une forme telle qu'il offre la plus grande surface possible au contact du gaz sans entraver leur écoulement ; l'appareil et le métal qu'il contient étant chauffés au rouge vif ou à l'orange. Les réactions produites sont représentées par les équations suivantes :

(I) $$2nM + 3nH^2O = nM^2O^3 + 6nH$$

(II) $$nM^2O^3 + C^nH^{2n-2} = 2nMO + nCO^2 + (2n - 2)H$$

(III) $$2nMO + nCO + 2nH = 2nMO + nCO^2 + nH^2O$$

soit en résumé :

$$2nM + 2nH^2O + C^nH^{2n-2} = 2nM + nCO^2 + (6n - 2)H$$

Liquide dénommé « carbuisoline » destiné à protéger le carbure de calcium contre l'action de l'humidité, par Todeschini et Ferrario, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 322374. — 21 juin. — 30 octobre 1902. — 3 février 1903.)

Objet du brevet. — Produit formé avec une huile concrète retirée des paraffines brutes, soumise à la pression et traitée par l'acide sulfurique et décolorée par le charbon animal et mélangée enfin à 1 % d'acétate d'amyle.

Procédé de régénération de manchons employés dans l'éclairage par incandescence, par Haas et Bloch, rep. par Delage. — (Br. 325061. — 9 octobre 1902. — 5 janvier. — 17 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saupoudrer les manchons incandescents ou non avec du chlorure de sodium ou autres analogues.

Liquide désincrustant, dissolutif et dépuratif pour chaudières à vapeur, par Feneuil, rep. par Holcroft. — (Br. 325599. — 25 octobre 1902. — 24 janvier. — 2 mai 1903.)

Objet du brevet. — Produit composé de silicate de sodium, 10 parties ; carbonate de sodium, 2 parties ; soude caustique, 7 ; colorant, 10 ; infusion de chicorée dans l'eau de pluie, 71.

Combustible artificiel, par Von Heydebrand und der Lasa, rep. par Brandon. — (Br. 326716. — 26 novembre 1902. — 8 mars. — 4 juin 1903.)

Objet du brevet. — Combustible formé par un mélange de houille tendre ou dure et de tourbe, etc., additionné de soufre, 20 kilogrammes ; chlorure de chaux, 25 ; chaux ordinaire, 50 ; poix, goudron ou autres matières analogues, 100 ; poussier de houille, charbon et argile ou terre, 1 805.

Masse chimique inflammable pour allumettes, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 327107. — 8 décembre 1902. — 16 mars. — 15 juin 1903.)

Objet du brevet. — Masse inflammable pour allumettes, composée de 100 parties de sulfure de phosphore, 80 parties d'oxyde de zinc, 200 parties de chlorate de potassium, 100 parties de sesquioxyde de fer, 150 parties de verre pulvérisé, ou bien thiohypophosphite de zinc, 150 parties ; chlorate de potassium, 200 ; sesquioxyde de fer, 60 ; verre pulvérisé, 150 ; oxyde de zinc, 60 parties.

Combustible artificiel résistant aux intempéries, par Bartlett et Thomas, rep. par Sturm. — (Br. 327227. — 28 octobre 1902 — 20 mars. — 17 juin 1903.)

Objet du brevet. — Poussier de charbon, 750 kilogrammes; bouse de vache, 250 kilogrammes; anis, 7,500 kil.; chaux, 9 kilogrammes; alun, 113 grammes; colle, 907 grammes; eau, 15 kilogrammes.

Procédé pour la fabrication d'allumettes non toxiques pouvant prendre feu partout, par Fabrik Chemische Zündwaaren Patschkau, Julius Hisch (All.), rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 329166. — 7 février. — 22 mai. — 27 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'allumettes consistant dans l'emploi d'une combinaison de soufre et de phosphore exempte de phosphore blanc résultant du traitement du phosphore rouge par le chlorure de soufre.

Procédé de fabrication de substances à base de carbone avec du goudron ou avec des matières goudronneuses et bitumineuses de même qu'avec des résidus de pétrole, d'huile de graissage et de stéarine, par Ritter von Dahmen (All.), rep. par Crespin. — (Br. 329452. — 17 février. — 30 mai. — 30 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'emploi du goudron de même que des résidus de pétrole, etc., pour la production du coke.

Description. — *Exemple :* 80 parties goudron, 10 parties de tourbe, 10 parties de sciure en poudre; 2° 85 parties de mazout, 10 parties de tourbe et 5 parties de charbon.

Procédé de fabrication d'agglomérés de houilles destinés à servir comme combustibles ou pour la fabrication du coke au moyen d'hydrocarbures oxydés, par Armengaud jeune. — (Br. 329527. — 18 février. — 3 juin. — 1er août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les hydrocarbures préalablement bien séchés par un courant d'ozone ou de peroxyde de chlore dilué dans l'air, la matière s'épaissit, à ajouter à du charbon préalablement divisé de l'alcali, de préférence de la chaux ou de la dolomie blutée dans la proportion de 1 à 3 °/0 et l'on verse dans ce mélange, l'hydrocarbure dans la proportion de 6 à 12 °/0 et on met en briquettes. On peut ajouter 2 °/0 de résine ou de brai, quand on emploie des presses à moule ouvert.

Nouveau procédé de préparation des fibres, fils et tissus destinés à la fabrication des manchons à incandescence, par Chénier. — (Br. 330283. — 16 mars. — 24 juin. — 17 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la fabrication de fibres absorbant plus de sels incandescents que les fils fabriqués jusqu'à ce jour, consistant à merceriser d'abord la fibre avant de la tremper dans la solution thoriocérique.

Nouvel aggloméré de houille et coke, etc., et son procédé de fabrication, par Parsy, rep. par Chassevent. — (Br. 328010. — 28 juin 1902. — 29 juin. — 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'obtenir des cendres de combustibles utilisables pour la fabrication des mortiers consistant à faire des agglomérés avec ciment de Portland ou autres ou de la chaux.

Procédé de fabrication d'agglomérés de carbure de calcium pour la fabrication du gaz acétylène, par Hensenberger (Italie), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 330409. — 18 mars. — 27 juin. — 18 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger le carbure de calcium chauffé à une température voulue avec du sucre, du glucose, de la saccharine ou de la mélasse, de manière à fondre ces substances et à pouvoir les mélanger.

Procédé d'épuration du gaz en vue de le débarrasser de l'acide sulfhydrique avec obtention simultanée de soufre, par Burschell (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 330441. — 20 mars. — 29 juin. — 19 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer le gaz débarrassé de l'ammoniaque dans une solution contenant simultanément des sels de cuivre et de fer.

$$CuSO^4 + H^2S = CuS + H^2SO^4$$
$$Fe^2Cl^6 + CuS = CuCl^2 + 2\,FeCl^2 + S$$

Procédé de fabrication d'agglomérés de poussières de coke, d'anthracite, lignite, tourbe ou autres charbons, par Desouches et Graffin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 331031. — 8 avril. — 17 juillet. — 29 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du goudron distillé, de la résine des Landes, de la résine de pétrole avec des substances telles que du brai, du nitrate de sodium, etc.

Description. — On prend 2 °/0 de brai ordinaire, 1,5 °/0 d'un mélange de goudron déshydraté et un quart de résine des Landes, 3,4 °/0 de nitrate de sodium, 3,5 °/0 de résine de pétrole.

Procédé pour carboniser la tourbe, les déchets de bois, la houille, etc., ou en faire du coke, par Eckenberg (Suède), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 331720. — 4 mai. — 4 août. — 28 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les substances à carboniser avec de l'eau à la température de 650 à 1 150° C., laisser refroidir et séparer le charbon de l'eau.

Procédé de fabrication du gaz d'huile, par Blau (All.), rep. par Gudmann. — (Br. 332115. — 16 mai. — 17 août. — 16 octobre 1903.) — Demande de brevet déposée en Allemagne le 26 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner avec le procédé de gazéification par torréfaction

avec des gaz permanents un procédé de séparation du gaz de manière à séparer plus ou moins complètement les gaz permanents du mélange.

Procédé permettant d'agglomérer la sciure de bois ou autres déchets cellulosiques, par Dumesny. — (Br. 332793. — 5 juin. — 3 septembre. — 6 novembre 1903.)

Objet du bevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble 60 parties de goudron, 3,5 p. de soude, 15 d'eau, 21,5 de colophane, 25 de colle forte, 250 parties d'eau, lait de chaux fait avec 35 parties de chaux vive, 550 parties d'eau, et enfin 1 250 parties de déchets de bois, mettre la masse obtenue en briquettes.

Perfectionnements à la fabrication des briquettes, par Lœwenthal et Lippert (All.), rep. par Sturm. — (Br. 332969. — 11 juin. — 8 septembre. — 12 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Mélanger ensemble : poussier de charbon, de coke, de tourbe, 60 kilogrammes ; chlorure de magnésium dilué à 90° Bé, 37 kilogrammes ou 30 litres ; magnésie, 3 kilogrammes.

Nouveau procédé de fabrication ayant pour but d'augmenter la cohésion et, par suite, la densité des cokes, et, en particulier, de ceux employés en métallurgie, par Bague, rep. par Thirion. — (Br. 332946. — 10 juin. — 8 septembre. — 11 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger un charbon faisant coke d'un charbon ne faisant pas coke et d'un liant combustible tel que bitume, asphalte, etc.

Aggloméré de lignite et d'anthracite et son procédé de fabrication, par Laur, rep. par Picard. — (Br. 328081. — 13 septembre 1902. — 14 septembre. — 14 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble : lignite à 45 °/₀, de matières volatiles, 15 parties ; anthracite à 47,5 °/₀, 79 parties ; brai à 6 ou 8 °/₀, 6 parties. On peut faire varier les proportions.

Procédé de fabrication d'allumettes, par Chemische Fabrik Griesheim Electron (All.), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 333816. — 13 juillet. — 2 octobre. — 4 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'allumettes basé sur l'emploi du sous-oxyde de phosphore (P^4O).

Description. — Exemple : On prend 10 parties de sous-oxyde de phosphore, 40 parties de chlorate de potassium, 7 parties de craie, 25 parties de verre pilé, 5 parties de colophane, 18 parties de colle ; 2° ou bien 10 parties de sous-oxyde de phosphore, 38 parties de chlorate de potassium, 5 parties de bioxyde de plomb, 5 parties de craie, 25 parties de verre pilé, 2 parties de colophane, 6 parties de colle.

Procédé pour rendre le coton collodion soluble dans l'alcool, par Société Eisenmann, rep. par Becker. — (Br. 333824. — 15 juillet. — 2 octobre. — 4 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de rendre le coton tétranitrique soluble dans l'alcool au moyen de l'acide acétique cristallisable et de l'acétone.

Description. — Exemple : 10 parties de coton collodion, 65 parties d'acide acétique cristallisable, 15 parties d'acétone, on dissout et on ajoute 250 parties d'alcool dénaturé à 95 °/₀.

Nouvel agglomérant, par Guglio (Italie) et Bachir Zaouché (Tunisie), rep. par Danzer. — (Br. 333900. — 11 juin. — 5 octobre. — 5 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet un nouvel agglomérant constitué par un mélange d'acide acétique, de brai ou résine de colle et de suif et fécule.

Description. — 2 kilogrammes, fécule torréfiée ; 100 eau portée à l'ébullition ; 3 litres vinaigre ou acide acétique à 50 °/₀ ; 15 kilogrammes brai ou résine ; 2 kilogrammes colle forte ; 1 kilogramme suif, on fond et on mélange le vinaigre, le brai et la fécule, puis 3 kilogrammes de colle chirichi de Turquie. Il suffit de chauffer à 100° pour agglomérer les poudres avec cet agglomérant.

Procédé de purification de l'acétylène, par Grel, rep. par Thirion. — (Br. 334111. — 24 juillet. — 10 octobre. — 11 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer l'acétylène dans un récipient contenant un mélange d'acide chromique, 10 parties ; acide nitrique, 30 ; kieselguhr, kaolin ou autre, 100 parties.

Procédé de production d'agglomérés combustibles, par Conti et Lévy, rep. par Armengaud jeune, — (Br. 33171. — 27 juillet. — 13 octobre. — 14 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un agglomérant composé de magnésie, dolomie, giobertite ou autre carbonate de magnésium, 10,8 ; chlore (?), 0,4 ; acide sulfurique, 0,8 ; eau, 2 ; carbonate d'ammonium, 0,4 ; bichromate de potassinm, 0,02 ; azotate de potassium, 0,04 ; bichromate de sodium, 0,04. On ajoute, à froid, ce produit au combustible dans la proportion de 4 °/₀ environ.

Procédé pour durcir les briquettes renfermant un agglutinant soluble dans l'eau, par Société Petit et Cie (Belgique), rep. par de Mestral. — (Br. 334301. — 31 juillet. — 19 octobre. — 18 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les briquettes formées d'agglomérés à une température sèche de 150°.

Procédé de traitement du goudron contenant de l'eau, par Scholvien (All.), rep. par Nauhardt. — (Br. 334472. — 7 août. — 23 octobre. — 22 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à déshydrater le goudron au moyen de chaux caustique ou de sulfate de chaux déshydraté et à décanter le goudron pour lui faire subir une distillation fractionnée.

Procédé de fabrication de combustibles de tourbe, par Bessey (Angl.), rep. par Blétry. — (Demande de brevet déposée en Angleterre le 9 septembre 1902). — (Br. 335097. — 9 septembre. — 13 novembre 1903. — 11 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la tourbe avec ou sans addition de sels carbonatés, charbons riches en hydrocarbures par un courant alternatif à haut ampérage et à faible voltage.

Procédé et appareil pour la production du gaz, par Elworthy (Angl.), rep. par Sturm. — (Br. 335120. — 30 mars. — 14 novembre 1903. — 12 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir un gaz constitué surtout par du méthane en faisant passer un mélange approprié d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'hydrogène sur du nickel finement pulvérisé à 350° C.

Perfectionnements apportés à la fabrication des briquettes, par Mériel (Etats-Unis), rep. par Fayollet. — (Br. 335324. — 21 juillet. — 25 novembre 1903. — 19 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du poussier de charbon et des minerais ou autres à un agglutinant obtenu en chauffant à 300° C. 85 parties de goudron de houille, 10 parties d'eau, 5 parties de sulfate de fer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs et que la matière soit devenue friable et cassante.

Perfectionnements apportés aux manchons à incandescence, par Faucillon, rep. par Chassevent. — (Br. 335811. — 5 octobre. — 16 décembre 1903. — 15 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faufiler dans le sens vertical de la base au sommet du manchon des fils plus gros que ceux mêmes du manchon et à imprégner d'une solution de nitrate de thorium, 1 000 grammes; nitrate de cérium, 5 ; nitrate de didyme, 2.

Procédé de fabrication combinée de chaux et de gaz combustible, par The Chalk Power Gaz-Syndicate limited (Angl.), rep. par Chassevent. — (Br. 337081. — 3 novembre. — 5 février. — 28 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer de l'acide carbonique gazeux qui se dégage dans la fabrication de la chaux dans des convertisseurs chargés de charbon au autres matières carbonées.

Perfectionnements apportés à la fabrication de manchons pour l'éclairage, par Maisch (E.-U.), rep. par Chassevent. — (Br. 337371. — 17 novembre 1903. — 7 février. — 5 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire sur les manchons une sorte de vernis-émail qui les rend plus résistants.

Description. — Pour obtenir l'émail-vernis, on prend : feldspath, 1,7 ; quartz ou silex pur, 1,25 ; blanc d'Espagne, 0,60 ; kaolin, 0,75 ; carbonate de plomb, 1,25. On mélange ce vernis-émail dans la proportion de 1/4 environ au mélange de sels incandescents composé de thorium, 100 ; nitrate de cérium, 0,68 ; nitrate de magnésium, 5 ; nitrate de glucine, 9 ; nitrate de cobalt, 0,50.

Système d'éclairage à incandescence par application des alliages d'aluminium et autres alliages équivalents, par Hélouis, Mauclaire et Meyer, rep. par Chassevent. — (Br. 337722. — 14 décembre 1903. — 27 février. — 21 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer l'hydrogène provenant de l'action d'une lessive de soude à 5° Bé sur les alliages, aluminium, zinc, aluminium zinc, magnésium et à combiner ce gaz et à le faire passer sur des manchons à incandescence.

Combustibles agglomérés, par Société Chavoix, Joeger et Cie, dits les procédés Cadoret, rep. par Boromé et Julien. — (Br. 337771. — 16 décembre 1903. — 1er mars. — 25 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire un aggloméré avec proportions convenables de nitrocellulose et de camphre brut, d'un azotate de charbon ou matières végétales, et d'un agglomérant formé de goudron, résine ou brai, on peut remplacer la nitrocellulose et le camphre par des rognures de celluloïd.

Procédé de fabrication d'un combustible brûlant sans fumée ou avec faible production de fumée, par Hildssheimer Sparherd Fabrik (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 337801. — 16 décembre 1903. — 1er mars. — 29 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger des proportions variables de charbon fuligineux et non fuligureux, houille grasse, avec du charbon maigre ou du coke ou mélange de lignite avec du charbon maigre ou du coke.

Procédé de fabrication d'allumettes sans tête, par Christensen (Dan.), rep. par Casalonga. — (Br. 338128. — 26 décembre 1903. — 9 mars. — 9 mai 1904.) — (Demande de brevet déposée au Danemarck le 9 janvier 1903 et en Belgique, 15 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nitrer le bout des allumettes avec de l'acide nitrique à 30 %, avant de les imprégner de la solution d'amorce.

Matière liante pour poussiers de charbon ou autres substances pulvérulentes, par Goode, Mitchell et Oakley. — (Br. 338292. — 4 décembre 1903. — 1er mars. — 14 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une matière liante composée de 3,325 kil. de glucose, 3,375 kil. de dextrine, 0,570 de farine de tapioca, 2,250 de résine, 9 litres d'huile de lin ou autre, 45 litres d'eau.

Agglomérés de carbure de calcium, par Leinss, rep. par Leisse. — (Br. 339492. — 11 janvier. — 19 avril. — 10 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'agglomérés de carbure de calcium consistant à mélanger le carbure avec de l'oxyde de zinc, de la chaux et de la mélasse.

Description. — Carbure concassé de 3 à 5 millimètres, 400 kilogrammes ; mélasse de sucre, 100 kilogrammes ; carbonate de sodium à 92-95 %, 5 kilogrammes ; oxyde de zinc neige, 2 kilogrammes ; chaux vive en poudre très fine, 1 kilogramme.

Charbon ou combustible artificiel et son procédé de fabrication, par Auguiot, rep. par Rabilloud. — (Br. 338776. — 1er mars 1903. — 2 mai. — 4 juillet 1904.)

Objet du brevet. — On prend : pétrole brut, 50 kilogrammes ; oléo-margarate de soude, 6 kilo-

grammes; asphalte, 25 kilogrammes; sciure de bois, 5 kilogrammes; poussier de houille, 30 kilogrammes.

Procédé de fabrication de gaz d'éclairage, par DUTTENHOFER (All.), rep. par BECKER. — (Br. 340055. — 30 janvier. — 3 mai. — 25 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre le charbon à gazéifier dès le commencement de la distillation en contact avec de la vapeur d'eau dans le but d'influencer la formation du gaz à l'état naissant et de prévenir ainsi la formation du goudron et du graphite.

Procédé de fabrication d'agglomérés combustibles, par CONTI et LÉVY, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 340244. — 6 février. — 7 mai. — 29 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'un agglomérant composé d'un oxychlorure métallique, de préférence un oxychlorure de magnésium, puis à additionner de bichromate de potassium ou de sodium et d'azotate pour former avec du charbon un aggloméré combustible.

Perfectionnements apportés au traitement de l'huile de schiste et autres substances analogues, par ADIASEEWICH (All.), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 340354. — 10 février. — 10 mai. — 5 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer sous pression, d'abord avec de l'acide sulfurique dilué, ensuite avec une solution d'alcali caustique et finalement avec le chlorure d'aluminium les huiles de schiste.

Description. — Pour une huile lourde, par exemple, on chauffe à 150° C. sous pression de 2,800 kil. par centimètre carré et la proportion d'acide dilué pouvant varier de 0,5 à 5 $^0/_0$ et la pression pouvant être portée à 3,5 kil. par centimètre carré dans le traitement à la soude et à 2,100 kil. pour celui avec le chlorure d'aluminium, la proportion de ce dernier pouvant varier avec celle du soufre à éliminer.

Procédé de fabrication de coke au moyen de lignite, par REINERS (All.), rep. par LEISSE. — (Br. 340537. — 18 février. — 16 mai. — 8 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à broyer le lignite en petits morceaux et à le comprimer dans une presse chauffée à une très forte température, ce qui produit la transformation du lignite en coke.

Nouvel aggloméré et son procédé de fabrication, par LARAUDIE, rep. par LAVOIX et MOSÈS. — (Br. 338863. — 16 juin 1903. — 15 juin. — 29 août 1904.)

Objet du brevet. — Aggloméré de charbon, 91,8 p.; cellulose, 8 parties; nitrate de sodium brut, 0,2. Le charbon est broyé ou pris à l'état de fine, la cellulose est transformée en pâte par chauffage en autoclave sous 18 atmosphères de pression avec de la lessive de sodium très étendue; on mélange.

Procédé d'agglomération de matières menues quelconques, par SOCIÉTÉ ANONYME DES MINES DE HOUILLE DE MONTRELAIS, MONZEIL et LANGUIN, rep, par GERMAIN. — (Br. 341751. — 1er avril. — 21 juin. — 19 août 1904)

Objet du brevet. — Procédé d'agglomération notamment des houilles, anthracites, lignites, tourbe, sciures, etc., au moyen de colloïdes.

Description. — Une solution à 1/20 de gélatine est mélangée à 2 $^0/_0$ de formol, on ajoute 8 $^0/_0$ de ce mélange à 92 $^0/_0$ de sciure de bois.

Nouvel agglomérant devenant insoluble après agglomération et séchage et applicable à l'agglomération des matières menues quelconques, par SOCIÉTÉ ANONYME DE HOUILLE DE MONTRELAIS, MONZEIL et LANGUIN, rep. par GERMAIN. — (Br. 341752. — 1er avril. — 2 juin. — 19 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un agglomérant composé de bichromate de potassium et de gélatine qu'on ajoute à des matières combustibles.

Description. — On fait un mélange de 1 $^0/_0$ de gélatine et de bichromate de potassium à 1/20, dissoudre dans quatre fois son poids d'eau et 99 $^0/_0$ de menus d'anthracite à agglomérer.

Perfectionnements à apporter à la fabrication de combustible artificiel, par GRAIGOLA MERTHYR C° LIMITED (Angl.), rep. par ASSI. — (Br. 341771. — 30 mars. — 21 juin. — 19 août 1904.) — (Demande de brevet déposée en Angleterre le 6 août 1903.)

Objet du brevet. — Combustible composé de brai, goudron, houilles bitumineuses ou autres ou semi-bitumineuses.

Description. — On prend : brai du goudron ordinaire d'usine à gaz, 5 à 6 $^0/_0$; goudron ordinaire d'usine à gaz, 1,5 à 3 $^0/_0$ ou à peu près, houilles bitumineuses, semi-bitumineuses généralement employées à la fabrication des combustibles artificiels, 93 à 91 $^0/_0$, au lieu de goudron on peut employer la créosote, soit créosote, 1 à 2 $^0/_0$; bois, 5 à 7; houille, 93 à 92 $^0/_0$.

Procédé pour la fabrication d'une masse inflammable exempte de phosphore, pour allumettes, par RUDEL (All.), rep. par NAUHARDT. — (Br. 342040. — 9 avril. — 27 juin. — 25 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de sulfopolythionate de cuivre et de baryum. On obtient ce sel en oxydant partiellement les hyposulfites par des sels de cuivre (du perchlorure de fer ou de l'iode) et en précipitant ensuite par la baryte (b. all., 105061) et en mélangeant avec du soufre et chauffant soit 3 parties de soufre, et 10 parties de polythionate de baryum et de cuivre, on peut encore obtenir le sulfopolythionate de baryum en faisant réagir le soufre sur l'hyposulfite de baryum, puis en précipitant par une solution de sulfate de cuivre :

$$2\,BaS^2O^3 + CuSO^4 = CuBaS^4O^6 + BaSO^4$$

Description. — On mélange ensemble sulfopolythionate de baryum cuivrique, 20 $^0/_0$; pierre ponce ou quartz broyé, 27,2; chlorate de potassium, 44,8; colle, 8.

Procédé pour rendre la benzine, l'alcool, l'essence de térébenthine et le pétrole ininflammables, par Dillette et Talabot. — (Br. 341927. — 10 février. — 24 juin. — 23 août 1904.)

Objet du brevet. — Addition de tétrachlorure de carbone dans la proportion de 15 % au pétrole et à la benzine et de 50 % à l'alcool et à l'essence de térébenthine.

Procédé de fabrication du gaz, par Bueb et Deutsche Continental Gas Gesellschaft (All.), rep. par Dony. — (Br. 342299. — 14 avril. — 4 juillet. — 3 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'obtenir un plus grand rendement de gaz et une meilleure utilisation de la chaleur dans la distillation sèche de la houille consistant dans l'emploi de cornues verticales et dans la division de l'opération en deux phases, en faisant pénétrer de la vapeur d'eau dans la cornue après une certaine durée du dégagement gazeux, les cornues étant parcourues dans le sens vertical par la vapeur et dans l'introduction de goudron en mince jet dans la cornue, soit simultanement avec la vapeur d'eau, soit après un certain temps après l'admission de cette dernière.

Procédé pour stériliser les substances très sujettes à s'altérer, par Budde (Dan.), rep. par Casalonga. — (Br. 342769. — 3 avril. — 18 juillet. — 16 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par la formaline, puis par un agent oxydant. On peut chauffer la substance 10 minutes, on ajoute une solution très étendue à 0,005 % de formol, puis on répète le chauffage avec une solution étendue d'eau oxygénée à 0,025 %.

Procédé pour la fabrication des briquettes, boulets et agglomérés combustibles, par Chevalier, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 343248. — 17 mai. — 1er août. — 28 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger, charbon, vinaigre, anthracite, 93,20 ; carbocellulose, 5 % ; chlorure de sodium, 1 ; azotate de sodium, 0,80. La carbocellulose s'obtient par l'action de l'anhydride sulfurique à 100° ou de l'acide sulfurique anhydraté à 66° Bé dans la proportion de 3/4 %.

Procédé de solidification du pétrole ou autres huiles minérales en vue de leur application au chauffage, par Kness (Tunisie), rep. par Bert. — (Br. 343545. — 30 mai. — 9 août. — 8 octobre 1904.) — (Demande de brevet déposée en Tunisie le 6 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire dissoudre dans du pétrole de colophane, du brai ou tout autre carbure terpénique et à ajouter du suif ou toute graisse, de la soude caustique, puis après addition d'acide chlorhydrique et de combustibles, minéraux ou végétaux solides pulvérisés.

Description. — Exemple : Pour solidifier du pétrole à 0.800 de densité, on prend 100 litres de pétrole, 10 kilogrammes de colophane ou autres, on fond 10 kilogrammes de suif, on l'ajoute à la masse, on laisse refroidir et on ajoute une solution de 5 kilogrammes de soude caustique dans 10 litres d'eau. On agite et, après 2 heures, on ajoute peu à peu 1 litre d'acide chlorhydrique. Après 4 heures, on additionne encore d'une solution de 2 kilogrammes de soude dans 5 litres d'eau, et on abandonne la pâte deux à trois jours et on fait fondre ensuite et on met dans des moules, on ajoute 2 litres d'eau à 10 kilogrammes de pétrole solidifié et on mélange à l'ébullition 6 kilogrammes de sciure de bois de chêne et on coule dans des moules.

Procédé pour solidifier le goudron, par Coulson (Angl.), rep. par Holcroft. — (Br. 343691. — 4 juin. — 12 août. — 12 octobre 1904. — (Demande de brevet déposée en Angleterre le 28 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du goudron à une température ne dépassant pas 66° C., puis à ajouter peu à peu 10 à 12,5 % d'acide sulfurique concentré pour 1 000 et maintenir à 122° au plus jusqu'à réaction complète, tout en ne dépassant pas une demi-heure après l'addition d'acide.

Procédé de fabrication et d'utilisation d'un combustible par le chauffage du contenu de vases de tout genre, par Bamberger et Boeck (Aut.), rep. par Follis. — (Br. 343724. — 6 juin. — 13 août. — 13 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger des métaux lourds pulvérulents avec des matières émettant du soufre ou de l'oxygène, tels que permanganate, chromates, peroxydes, persulfures, le soufre, etc.

Description. — Exemple : 3 parties de permanganate, 4 parties de limaille de fer, 2 parties de plâtre déshydraté sont mélangés, on les enflamme avec une étoupille ou un corps incandescent, le produit brûle lentement au rouge ardent.

Fabrication de filaments pour lampes électriques incandescentes, par Modaillonn, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 345012. — 21 juillet. — 26 septembre. — 19 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre, à la température de 80°, 5 grammes de cellulose hydrophyle ou de papier Berzélius dans 100 grammes de chlorure de zinc, puis à introduire des oxydes des métaux rares sous la forme de débris de manchons Auer ou autres dans la proportion de 2 à 5 % de chlorure de zinc, puis on passe dans une filière la pâte dont on a enlevé l'air emprisonné au moyen d'une pompe pneumatique, enfin on trempe 2 à 3 heures le fil obtenu dans l'alcool à 90° puis on entoure ces fils d'un bloc de plombagine, on met le tout dans un creuset de plombagine, on remplit les interstices de plombagine et on chauffe 30 heures à 2 000°. Ces fils servent aux lampes électriques à incandescence.

Combustible artificiel et sa fabrication, par Grayson (Amé.), rep. par Brandon. — (Br. 345474. — 10 août. — 15 octobre. — 1er décembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble, 20 grammes d'eau, 8 % de sciure, 12 % d'huile minérale, 6 % de chaux, craie ou ciment, 6 % de plâtre de Paris ou de gypse, 6 % de poix, 6 % de résine, 32 % de houille ou de sable ou de leur mélange.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de fabrication de marbre artificiel, par Weill, rep. par Thirion. — (Br. 317764. — 14 janvier. — 4 juin. — 25 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la propriété qu'ont le sulfate d'aluminium et le gypse cuits à une température convenable de former une masse ayant la dureté de la pierre.

Procédé de fabrication de pierres artificielles, par Jurschina, rep. par Thirion. — (Br. 318808. — 18 février. — 5 juillet. — 27 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger 100 parties d'une solution de silicate à 20-27° B[é] avec 5 à 7 °/₀ de minéral moulu tel qu'argile non réfractaire ou augite ou sable ou pierre pulvérisée, on fait une pâte que l'on sèche à 25°-30° C. et cuit à 1000-1400° C. pendant 20 à 25 heures et on laisse refroidir.

Marbre artificiel de toutes natures sur glace, verre, bois, pierre, ciment, plâtre, par Guinet, rep. par Freycher, Dubreuil et Janicot. — (Br. 320964. — 3 mai. — 29 août. — 24 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Peinture imitant le marbre artificiel composée de colle d'or, 1 à 10 grammes par kilogramme de peinture ; eau, 250 à 500 ; silicate, 750 à 500 par kilogramme de peinture.

Procédé de fabrication d'asphalte artificiel, par Hermès, rep. par Faber. — (Br. 322288. — 20 juin. — 1er octobre 1902. — 1er janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un mélange de 11 parties de goudron, 2 parties de résine, 1 partie de soufre et 11 parties de chaux.

Perfectionnements aux matériaux artificiels de construction, par Seigle, rep. par Rabilloud. — (Br. 323666. — 11 août. — 17 septembre 1902. — 11 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de matériaux artificiels de construction dans lequel la combinaison de la silice et de la chaux est obtenue par l'action de la vapeur d'eau sous pression ; et consistant à mélanger du sable dont l'humidité soit aussi faible que possible (8 à 10 °/₀) et bien déterminée et même le sable très sec conviendrait mieux, avec de la chaux vive dans la proportion de 92 à 95 °/₀ de sable pour 5 à 8 °/₀ de chaux et on ajoute une solution de chlorure de calcium à 30 ou 60 grammes par litre, on peut y ajouter un peu de calamine ou d'oxyde de zinc.

Procédé pour agglomérer les matériaux de construction quelconques, par Conti et Geoffroy, rep. par Thirion. — (Br. 324374. — 12 septembre. — 10 décembre 1902. — 30 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble : kieselgühr, 7,50 à 12,50 ; magnésie, 80 à 125 ; solution de chlorure de magnésium, 5 à 55 ; de sulfate de magnésium ou de zinc, 2 à 15 ; de sulfate d'aluminium, 2 à 20.

Procédé de fabrication des ciments, par Passow. — (Br. 324687. — 23 septembre. — 19 décembre 1902. — 8 avril 1903.)

Objet du brevet. — Emploi de diverses scories ou d'une même scorie plus ou moins modifiée dans la préparation des ciments.

Procédé de fabrication des ciments de Portland artificiels avec des calcaires siliceux peu alumineux, par Société Rouzet, rep. par Boramé et Julien. — (Br. 325374. — 17 octobre 1902. — 14 janvier. — 7 avril 1903.)

Objet du brevet. — Addition de pyrites de fer aux calcaires siliceux peu alumineux avant la cuisson.

Procédé pour la production de ciments hydrauliques, par Gresly. — (Br. 325661. — 3 septembre 1902. — 27 janvier. — 5 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la cuisson d'un mélange intime de silicates d'alumine calcaires ou non calcaires naturels ou artificiels, tels que kaolin ou autres argiles, de chaux principalement à l'état de carbonate, caractérisé en ce que le mélange répond à la formule

$$x\,(SiO^2\ 2CaO) + y\,(Al^2O^3\ 2\,CaO)$$

ou

$$x\,(SiO^2CaO) + y\,(Al^2O^3\ 2\,CaO) + z\,(SO^3CaO)$$

et que la cuisson a lieu au-dessous de la température de fritage de la masse.

Matière destinée à remplacer la pierre, le bois, le liège, etc., par Weber, rep. par de Mosenthal. — (Br. 326215. — 10 novembre 1902. — 14 février. — 19 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble 50 kilogrammes de sciure de bois, préalablement soumise à l'ébullition et demeurée trois jours dans un lait de chaux, 12 kilogrammes pierre ponce pulvérisée, 50 kilogrammes ciment, 9 kilogrammes battitures de fer, 4 kilogrammes terre cuite ou argile calcinée, 9 kilogrammes d'acide sulfurique, 12 litres d'eau argileuse, acidulée. On triture le tout au moyen d'un pilon et l'on broye pour obtenir une masse plastique.

Nouveau procédé de fabrication de pierres artificielles, par Lefranc, rep. par de Mestral. — (Br. 328262. — 5 janvier. — 24 avril. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du spath fluor comme fondant dans la fabrication de pierres artificielles.

Description. — Fluorure de calcium, 37,63 ; sulfate de calcium, 63 ; fondre vers 1 000 à 1 100° C. au plus (pierre nommée *Gypsite*) ; 2° fluorure de calcium, 33,33 ; carbonate de calcium, 33,33 ; argile ordinaire, 33,33 ; fondre ensemble. Cette pierre est dénommée *florite*.

Perfectionnements apportés à la fabrication et au mode d'emploi des ciments d'oxychlorure, par Verdier. — (Br. 328317. — 9 janvier. — 27 avril. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à purifier d'abord le chlorure de magnésium de ses principes nuisibles, en ajoutant à la solution de chlorure de magnésium du talc, du fluosilicate d'aluminium ou de magnésium dans la proportion de 5 à 15 grammes de chlorure à 32° Bé, puis à ajouter à la pâte des matières à agglomérer ; on produit un aggloméré, on le concasse et réduit en poudre plus ou moins fine, on chauffe ensuite à 60-100° C. Le produit fond et on le coule pour l'usage.

Perfectionnements à la fabrication de matières réfractaires, par British Uralite C° Limited (Angl.), rep. par Chassevent. — (Br. 328891. — 28 janvier. — 14 mai. — 25 juillet 1903.) — (Demande de brevet déposée en Angleterre le 27 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'élimination du carbonate de sodium contenu dans la pierre artificielle dite « uralite » ou amiante et consistant à traiter cette matière par 15 °/₀ de chlorure de calcium, dessécher progressivement à 80° C., et recommencer le traitement jusqu'à élimination du carbonate de sodium.

Procédé pour empêcher l'humidité de pénétrer dans le mur de construction de toute espèce, par Van Balgooy (Holl.), rep. par Blétry. — (Br. 329123. — 5 février. — 20 mai. — 25 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire le mur d'une solution de paraffine contenant du caoutchouc.

Composition à base d'asphalte et de bitume destinée au pavage et à d'autres emplois, par Blake (Angl.), rep. par Sturm. — (Br. 329995. — 6 mars. — 16 juin. — 11 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble : bitume minéral naturel, 10 parties ; sable fin ou calcaire ou chaux en poudre ou autres matières similaires appropriées, roche asphaltique. 50 parties.

Procédé de fabrication d'imitations de marbres de tous genres et d'onyx, par Vasseur. — (Br. 328002. — 23 juin 1902. — 23 juin. — 28 août 1903)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les pièces à marbrer dans une étuve à 100°-130° C., ou une étuve à vapeur de manière à ce qu'elles soient soumises entièrement à l'action de la vapeur, puis à les plonger dans un bain de teinture et finalement dans un bain de fixage et de durcissement.

Description. — *Exemple* : Pour obtenir du *marbre vert mer veiné de blanc*, on plonge la pièce au sortir de l'étuve dans un bain froid contenant : vert d'anilinediamine, 200 ; vert malachite, 100 ; alcool à 90°, 400 centimètres cubes et eau, quantité suffisante pour 5 litres. On laisse la pièce 12 à 24 heures pour marbrer ;

2° *Marbre vert veiné de rouge orangé.* — Le marbre vert à veines blanches est trempé dans une solution chaude à 60°-80°, formée de vésuvine, 100 ; érythrine, 100 ; auramine, 100 ; alcool à 90°, 400 centimètres cubes ; eau, 2 litres.

3° *Marbre rouge.* — On opère à 60°-80° C. avec une solution de brun coton, 200 ; érythrine, 100 ; alcool à 90°, 400 centimètres cubes ; eau, 9 litres ; on maintient 10 à 15 minutes.

Pour obtenir l'onyx du Brésil, on prend de l'albâtre écossais, on chauffe à 50° C., puis on le plonge brusquement dans un bain d'eau glacée légèrement, passer dans l'alun et additionner d'ammoniaque, on ne laisse la pièce que 15 secondes environ, puis on la retire, on la sèche et on la plonge dans le bain dit d'onyx, composé de vert malachite, 175 ; auranium, 50 ; rose nigrosine, 50 ; rouge d'érythrine, 25 ; alcool à 90°, 400 ; eau, 4 litres, laisser 24 à 36 heures dans une température de 30° C. Pour faire le bain de fixage ou de durcissement, on prend : alun, 100 ; sulfate de fer, 50 ; carbonate de sodium, 1 000 ; la solution devient noire au moment où les pièces sont plongées à la température de l'étuve d'où elles sortent, puis on laisse refroidir et laisse les pièces en repos 24 heures, enfin on brosse pour enlever l'alun qui aurait pu cristalliser à la surface.

Composition ininflammable dite « goudron de Syracuse », par Malvieux, rep. par Maulvault.— (Br. 330608. — 26 mars. — 3 juillet. — 21 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à prendre : goudron végétal, 60 à 75 parties ; alun, 8 à 10 parties ; acide borique, 20 à 25 parties ; borax, 12 à 6 parties, ou bien : goudron végétal, 40 à 50 parties ; acide borique, 38 à 30 parties ; borax, 10 à 12 ; alun, 8 parties ; l'addition d'amiante est facultative.

Nouveau produit dénommé « simili-pierre coloré », système Adolphe Duval, par Duval. — (Br. 331469. — 24 août. — 29 juillet. — 15 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Produit ayant pour but de remplacer la pierre, le ciment, le plâtre ; le plâtre peint dans les revêtements extérieurs et intérieurs des constructions.

Description. — 1° Produit imitant la pierre tendre Vergeli, Saint-Maximin, Saint Waast, Banc-Royal, etc. On prend : A) du carbonate de magnésie calciné à 700°, cet agglomérant peut supporter jusqu'à huit fois son poids de matières étrangères ; B) silice quartzeuse, sable de rivière, pierre pilée (Lorraine, Euville) ; C) parties égales, on cuit à 200°, on mélange 94 °/₀ de plâtre fin, 3 °/₀ de chaux vive, 3 °/₀ de baryte ; D) parties égales d'ocre jaune d'Italie et limaille de fer. On mélange intimement 60 °/₀ de C, 30 °/₀ de B et 2 °/₀ de D ; 2° pour mortier, on prend : A) 36 °/₀ de sable, de jaune de plaine, 2 °/₀ d'oxyde double de calcium et de magnésium cuit spécialement, 1 °/₀ de chaux ; on laisse en silo pour permettre la carbonatation ; B) 98 °/₀ de plâtre fin, 2 °/₀ d'ocre jaune, on ajoute B dans la proportion de 61 °/₀ à A. 3° Pour obtenir un mortier de qualité supérieure, on remplace l'oxyde double de magnésium et de calcium par des silicates calcaires gélatineux, de la chaux boratée, silicatée, de la humboldite, de la baryte, de la magnésite, etc. Pour obtenir de la pierre dure, on mélange de la pierre de Lorraine (Euville) à de l'oxychlorure de magnésium contenant un excès de magnésie.

Procédé de fabrication du ciment, par Geissler senior et junior (Autriche), rep. par Bertin. — (Br. 331514. — 27 avril. — 29 juillet. — 17 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire le ciment avec admission d'oxygène.

Asphalte artificiel, par Soriano, rep. par Chassevent. — (Br. 332051. — 13 mai. — 13 août. — 15 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un asphalte composé avec du bitume ordinaire auquel on ajoute 6 % de bitume raffiné, 10 % de manjack (bitume venant de l'Ile de la Trinité). On fait fondre et on ajoute 64 % de pierre meulière pulvérisée.

Procédé de fabrication de ciments de Portland, par Timm (All.), rep. par Bert. — (Br. 332243. — 20 mai. — 29 août. — 19 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire d'abord le ciment dans des fours à cuve ou tournants, puis dans des fours à réverbère.

Asphalte synthétique, par Montupet. — (Br. 332772. — 4 juin. — 2 septembre. — 6 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du carbonate de chaux pur à du bitume tenant aux températures de l'été et de l'hiver.

Procédé pour la fabrication de pierres artificielles, par Seifarth (All.), rep. par Holcroft. — (Br. 332795. — 5 juin. — 3 septembre. — 6 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de pierres artificielles consistant à mélanger 10 parties de scories broyées, 10 parties de résidu de fabrication de la soude Leblanc, 2 parties de chaux hydratée, on mêle intimement et on comprime et sèche à 30-40° C., pendant 10 à 12 heures, puis on durcit par l'action de la vapeur à haute tension.

Perfectionnements dans la fabrication du ciment, par Tondeur (Belgique), rep. par Maulvault. (Br. 392846. — 28 mai. — 5 septembre. — 9 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner en proportions variables les produits à ciment de bucolle, soit seule, soit avec du pétrole.

Composition à base de tourbe pour la fabrication de matériaux de construction, briques, dalles, carreaux, hourdis et du carton, par Doisy et Mathiot, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 320085. — 15 septembre 1902. — 15 septembre. — 14 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à prendre tourbe 100 grammes, résine 5 kilogrammes, caséine 20 kilogrammes, chaux 20 kilogrammes formaldéhyde 0,800 kil. On mélange et on moule et chauffe à 100° pendant un temps variable, pouvant aller à une semaine.

Procédé de fabrication de pierre artificielle ou la magnésite, par Grogen (All,), rep. par Thirion. — (Br. 334562. — 6 juillet. — 2 octobre. — 24 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre la magnésite dans l'acide chlorhydrique concentré, puis à neutraliser par la magnésite et si besoin ajouter de l'eau contenant de l'ammoniaque pour hâter la neutralisation, et enfin additionner d'asbeste en poudre.

Description. — 4 parties de magnésite, 200 parties d'acide chlorhydrique ; laisser la réaction s'opérer et puis refroidir, on ajoute alors 225 parties de magnésite pulvérisée sèche, 50 parties d'asbeste en poudre. On moule. Il ne se produit ni suintement ni gauchissement.

Ciment artificiel, par Candlot. — (Br. 334705. — 9 août. — 31 octobre. — 30 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire modérément 25 à 30 % d'argile avec 75 à 70 % de carbonate de chaux. Constitue un ciment à prise rapide.

Procédé pour enlever la peinture des surfaces vernies, etc., par Société Adams et Elting (Et.-Un.), rep. par Sturm. — (Br. 335193. — 21 juillet. — 28 novembre 1903. — 13 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger 48,5 p. de benzine, 49 d'acétone, 2,5 de paraffine, ou bien pour obtenir un produit en plâtre, 48 parties de benzine, 48 parties d'acétone, 2 parties de paraffine et 2 parties de cérésine.

Procédé de fabrication du ciment avec les laitiers des hauts fourneaux, par Canaris Junior (All.), rep. par Bertin. — (Br. 335233. — 28 août. — 20 novembre 1903. — 15 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire arriver le laitier liquide dans de l'eau contenant de la chaux en solution, ou une faible quantité de chaux en mélange, soit un lait de chaux à 2 ou 3 % de chaux.

Procédé pour colorer ou durcir à cœur les pierres ou autres objets compacts, par Chemische Technische Fabrik Brand et Cie mit. beschränkter Haftung, rep. par Casalonga. — (Br. 338193. — 29 décembre 1902. — 29 décembre 1903. — 1er mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les pierres même les plus dures, telles que granit et marbre, à l'action du vide pour enlever l'air qu'elles contiennent, puis à les mettre en contact avec des solutions de colorants et quand la pierre est imprégnée la soumettre à la dessiccation.

Produit pour rendre la maçonnerie résistante aux intempéries tout en restant imperméable, par Gartner et Kremen (Aut.), rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 335862. — 10 octobre. — 19 décembre 1903. — 18 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'un enduit pour maçonnerie composé de silicate de soude, de cire de carnauba et de savon d'huile d'olive.

Description. — Mélanger 200 parties de silicate de soude, 40 à 45 parties de cire de carnauba, 15 à 20 parties de savon d'huile d'olive. On emploie en diluant avec 2/3 de vol. d'eau douce.

Procédé pour la fabrication d'asphalte artificiel, par Heuté Actieselskabet Venezuela Asfalt Kompagni (Dane.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 336020. — 6 octobre. — 29 décembre 1903. — 24 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du carbonate de chaux mélangé de chaux pulvérisée à la température de 200°, et on y ajoute de l'huile d'asphalte de l'Orénoque.

Procédé de fabrication de pierres artificielles, par Reinke (All.), rep. par Sturm. — (Br. 337843. — 19 décembre 1903. — 2 mars. — 29 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mouler un mélange de 4 parties de zechstein, 1 partie de ciment et une petite quantité de magnésie (2 °/₀ de la proportion de zechstein) et d'eau puis on sèche.

Procédé de fabrication du ciment au moyen de scories ou laitiers, par Von Forell (All.), rep. par Stutz. — (Br. 339316. — 2 janvier. — 15 avril. — 7 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire cuire dans une flamme oxydante les scories basiques granulées dans l'eau mélangées avec de la farine de laitiers, comprimer en forme de briquettes puis à les soumettre à un refroidissement brusque à sec. On peut, en vue de sources d'oxydation, ajouter à la scorie immédiatement avant le refroidissement ou au commencement de ce refroidissement des petites quantités d'eau, de manière à ce que cette eau, sans exercer d'effets considérables de refroidissement sur cette scorie puisse être chauffée à une température élevée et agir par suite chimiquement sur la scorie, le refroidissement rapide a lieu ensuite.

Procédé permettant la transformation des laitiers de hauts fournaux en une poudre analogue aux ciments, par Mathesius (All.), rep. par Assi. — (Br. 339378. — 6 janvier. — 16 avril. — 8 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'obtention d'une poudre hydraulique semblable au ciment au moyen des laitiers de hauts fourneaux, consistant à exposer en vases clos, le laitier ayant fait prise à l'action de la vapeur d'eau sous pression jusqu'à ce qu'il soit désagrégé et amené à l'état pulvérulent.

Procédé pour la fabrication des ciments blancs, par Gogler et Seinfeld (Aut.), rep. par Mestral. — (Br. 339499. — 11 janvier. — 19 avril. — 10 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fusion d'un mélange de matières calcaires et de silicates ou de chaux, de sable et de silice, purs, bruts ou déjà calcinés additionnées d'un poids de carbonate alcalin égal à 1 ou 3 fois le poids de silicates contenus dans la masse fondue, qui est ensuite lessivée et séchée dans le but d'obtenir à des températures réduites un ciment blanc très dur et ne changeant pas de volume dans l'eau.

Description — Exemple : 65 parties de chaux vive, 35 parties de sable quartzeux, 35 à 105 parties de carbonate alcalin calcaire.

Procédé de fabrication de ciment, par Muller (All.), rep. par Sturm. — (Br. 340479. — 16 février. — 14 mai. — 17 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Ciment composé de sulfate de calcium, de chlorure de baryum et d'une base appropriée à la formation d'un oxychlorure tel que l'oxyde de plomb.

Procédé sous la fabrication de pierres ou de pièces moulées en chaux et plâtre, par Stoffler (Suisse), rep. par Chassevent. — (Br. 341073. — 9 mars. — 31 mai. — 28 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger bien intimement du sable et de la chaux caustique avec admission d'eau ou de vapeur d'eau dans des vases clos et caractérisé par ce fait, que le mélange est simultanément moulu, après quoi la masse est moulée ou mise en forme de la manière connue et durcie à la vapeur.

Procédé de préparation et de cuisson du ciment et d'autres matières analogues, par Levée frères (Belgique), rep. par de Mestral. — (Br. 341211. — 12 mars. — 2 juin. — 26 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger dans les proportions voulues un combustible à bon marché, tel que du poussier maigre avec la pâte argilo calcaire ou autres matières à traiter de façon à obtenir par pétrissage, malaxage ou broyage un mélange intime qui, après séchage, peut être enfourné directement sans combustible distinct.

Procédé de préparation d'une masse plastique pour faire de la pierre artificielle, par Hensch (All.), rep. par Augier. — (Br. 341660. — 26 mars. — 15 juin. — 17 août 1904.)

Objet du brevet. — Masse plastique composé de 500 parties d'une poudre grise, formée d'hydrosilicate d'aluminium, et sulfure de fer, de carbonate de calcium, avec 150 parties de magnésite, 100 parties de sable tamisé au verre, 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 96 °/₀, 140 centimètres cubes d'une solution de chlorure de magnésium à 30° Bé. Laisser la combinaison se produire.

Procédé pour colorer les pierres naturelles notamment le marbre, par Chemische Fabrik Dr Brand et Co mit beschrankter Haftung (All.), rep. par Casalonga. — (Br. 338887. — 22 juin 1903. — 22 juin. — 29 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les pierres ou le marbre dans un liquide volatil autre que celui dans lequel est dissous le colorant, puis à plonger dans la solution colorante et chauffer jusqu'au point d'ébullition du premier liquide.

Composition de ciment à la magnésie et procédé pour en former de la pierre artificielle, par Bedell et Kutz (Etats-Unis), rep. par Thirion. — (Br. 341989. — 7 mars. — 25 juin. — 24 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de produire un mélange en poudre de matières qui se

combinent par le seul effet d'addition d'eau consistant à mélanger avec de la magnésie, des substances susceptibles de produire du chlorure de magnésium et des matières de remplissage.

Description — Exemple : 245,84 p. de sulfate de magnésium, 243,56 de chlorure de baryum cristallisé, sont additionnées, de 200 parties de magnésite calcinée ou 400 parties en poids de dolomie calcinée à 600-800, de manière à former l'oxychlorure

$$5\ MgOMgCl^2 + 17\ H^2O$$

Produit pulvérulent appelé carborundociment, par MULLER, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 338914. — 8 juillet 1903. — 8 juillet. — 21 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Produit formé de siliciure de carbone, d'argile, de chaux, etc.

Description — Exemple : Siliciure de carbone 90 à 60, argile réfractaire 10 à 40, chaux 0,4, silicate de sodium ou de potassium à 47 Bé. 20 à 25 ou bien siliciure de carbone 50 à 85, magnésie calcinée 5 à 15, sable 10 à 25.

Procédé de fabrication de matériaux de construction, par LÉVY et CONTI, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 342249. — 21 avril. — 8 juillet. — 8 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mêler ensemble, magnésie 100 parties, chlorure de magnésium dissous 100 parties, sulfate de magnésium dissous 0,25 parties, sulfate d'aluminium dissous 0,25 parties, sulfate de baryum 0,25 partie, kieselguhr (terre d'Infusoires) 0,05.

Produit artificiel de construction, par COLOMIES. — (Br. 346232. — 17 mars. — 30 juillet. — 28 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Produit contenant 45 % de sable de rivière ou de terre glaise, 45 % de pierre à chaux, 3 % de sulfate de fer ou de cuivre, 3 % de sel, 2 % d'alun, 2 % de borax, on chauffe de 1120 à 1200°. — Ce produit est dénommé : « *Calcibonarite massive.* »

En soumettant à 1100-1200 le mélange de 42,5 % de sable, 42,5 % de pierre à chaux, 4 % de sulfate de fer ou de cuivre, 5 % de sel, 3 % d'alun, 3 % de borax, on a la « *Calcibonarite vitrifiée* ».

Procédé de fabrication d'imitations de marbre en plâtre ou en ciment, par HULSBERG (All.), rep. par NAUHARDT. — (Br. 344912. — 18 juillet. — 22 septembre. — 16 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'une part d'enlever la graisse de la couche supérieure du plâtre de l'objet moulé sans aucun moyen mécanique, et d'autre part de donner en même temps à l'objet le ton tendre et floconneux du vrai marbre.

Description. — On expose l'objet moulé à l'action d'une solution ammoniacale de 0,910 de densité pendant 24 heures, on le nettoie à l'eau pure, on le plonge dans un bain de sulfite de magnésium et de phosphate de sodium pendant 24 heures on saupoudre de chlorure de chaux (?) qui sèche la surface. On met dans un séchoir à 30°C. 40°C., puis on laisse exposé à l'action de la chaleur jusqu'à ce que la poudre de chlorure de chaux puisse être enlevée facilement.

Procédé pour imperméabiliser les chaussées, routes, etc., par SOCIÉTÉ ALLGEMEINE STADTREINIGUNGS GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG (All.), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 345312. — 6 août. — 13 octobre. — 30 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à étendre de la chaux caustique pulvérulente à laquelle on a ajouté selon le degré d'humidité une quantité appropriée d'hydrate de calcium, puis à verser le goudron chaud. Il est bon d'enduire la surface couverte de chaux d'une couche d'huile de lin ou d'huile lourde avant de verser le goudron.

Procédé de fabrication d'un ciment imperméable et résistant aux acides, par LIEBOLD (All.), rep. par THIERRY. — (Br. 345421. — 8 août. — 14 septembre. — 30 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à arroser chaque 100 kilogrammes de ciment cuit non broyé avec un mélange de 300 grammes de cire du Japon, 20 grammes d'alcali caustique émulsionné dans 8 litres d'eau bouillante, sécher la masse et broyer.

Système de revivification des vieux plâtres, par PAUPY. — (Br. 345544. — 12 août. — 9 octobre. — 2 décembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire le vieux plâtre dans un four analogue aux culées en usage pour la cuisson des plâtres neufs.

ÉLECTROCHIMIE

Procédé et appareil pour la production d'énergie électrique directement avec le charbon, par KEYZER (Holl.), rep. par THIERRY. — (Br. 241144. — 16 février. — 12 juin. — 30 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à amener le charbon sous une forme quelconque, soit de carbures ou autres produits analogues mélangés en proportion convenable à de l'air ou de l'oxygène, par un côté dans un corps poreux conducteur d'électricité, par exemple du charbon, tandis que de l'autre côté le conducteur est baigné dans un électrolyte convenable tel que l'hydrate de potassium ou de sodium ou autre, pénétrant également dans les pores du charbon. Le mélange d'eau et de charbon contient 95 % d'air ou d'oxygène, l'électrolyte est additionné d'un sel métallique approprié tel que chlorure ferrique, on peut employer le gaz Dowson préalablement chauffé.

Perfectionnements aux plaques employées dans les batteries secondaires d'accumulateurs, par THE EKSTROMER ACCUMULATOR C° LIMITED (Angl.), rep. par DANZER. — (Br. 341156. — 28 février. — 2 juin. — 1er août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de laine ou crin animal mélangé à 2 ou 3 % d'oxyde métallique actif tel qu'oxyde de plomb.

Four électrique destiné à la transformation de la fonte de fer en acier, par Gin. — (Br. 34110. — 30 mars. — 28 juin. — 31 août 1904.) (Demande de brevet déposé en Allemagne le 9 avril 1903.)

Objet du brevet. — Four électrique pour la fabrication de l'acier au moyen de la fonte liquide dont le principe repose sur l'effet de Joule et dans lequel ainsi que dans les fours à induction directe est supprimé l'emploi d'électrodes en charbon, le dit four consistant en un chariot mobile sur rails portant une sole horizontale en matériaux réfractaires sur la surface de laquelle est creusé un canal plusieurs fois replié sur lui-même et dont les extrémités aboutissent chacune à une prise de courant formée d'un bloc d'acier refroidi par circulation d'eau ; le chariot étant introduit, pour le fonctionnement, sous un four destiné à éviter le rayonnement calorifique, à travers la route duquel on verse la fonte liquide, tandis que l'acier terminé s'écoule par des orifices placés à l'extrémité de la sole opposée aux prises de courant.

Pile autogazogène autorégénérable, par Périole. — (Br. 342216. — 13 avril. — 2 juillet. — 2 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Pile basée sur l'utilisation de l'action chimique produite par la décomposition du carbure de calcium par l'eau. Le dispositif comprend un vase contenant de l'acide sulfurique étendu d'eau dans lequel plongent deux électrodes faites du même métal ou d'un métal et de charbon. Pendant la réaction il se produit un courant électrique et après la décomposition le courant électrique subsiste. Il s'est produit une pile secondaire, les électrodes remplissant le rôle d'accumulateurs. Ces dernières retirées de la pile et plongées dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique produisent un courant sensiblement égal à celui de la pile en fonction.

Pile électrique, par Mann (All.), rep. par Leisse. — (Br. 344211. — 22 juin. — 30 août. — 28 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Pile dans laquelle l'électricité excitatrice est constituée par un amalgame à structure cristalline homogène.

Procédé de préparation d'électrodes de charbon pour pile primaire à courant intense, par Mann (All.), rep. par Leisse. — (Br. 344312. — 25 juin. — 1er septembre. — 31 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Electrodes en charbon pour piles primaires à courant intense, avec interposition ou intercalation, à l'intérieur du charbon, de conducteurs solides ou poreux inattaquables par l'électrolyte employé. Procédé de préparation des électrodes consistant à comprimer du charbon autour d'un tissu non attaquable par l'électrolyte employé, présentant sur un de ses côtés des nervures saillantes ramifiées.

Pile hydroélectrique chimiquement régénérable avec méthode et appareil pour son emploi, par Jone, rep. par Augier. — (Br. 339060 — 7 septembre 1903. — 7 septembre. — 18 octobre 1904.)

Objet du brevet. — Invention consistant dans la transformation de l'énergie chimique du combustible en énergie électrique ; il s'agit de toute matière ou combustible capable de produire de la chaleur par combustion (?), et spécialement les différentes espèces de carbone et d'hydrocarbures susceptibles de réduire l'oxyde d'un métal en un métal pur tel que l'étain, et aussi de l'emploi de différents gaz provenant des combustibles solides ou liquides. On obtient une pile hydroélectrique d'un grand rendement avec force électromotrice considérable et une résistance intérieure minima en employant des réactifs facilement régénérables pendant la marche du procédé. La pile comprend une électrode négative coulée en un métal dont les oxydes se réduisent par chauffage avec du carbone. Comme métaux à employer, l'étain, le cadmium, le plomb, l'antimoine, répondent aux conditions. Pour l'électrode positive, on prend un métalloïde ou un métal tel que le carbone, le nickel, l'argent, le fer, etc., d'une grande conductibilité, comme dépolarisant on choisit un oxyde des métaux précieux, tel que l'argent, ou le mercure. De la soude ou de la potasse en solution concentrée sert de liquide excitateur susceptible d'avoir un point d'ébullition plus élevé que celui de l'eau. Pendant leur fonctionnement, les piles sont chauffées par un foyer commun à une température de 160° C. environ. Dès le début, la potasse et l'oxyde de mercure attaquent l'étain, donnent naissance à un courant par oxydation, le mercure est récupéré, l'oxyde stanneux aussi, et est réduit pour obtenir le métal ; le mercure est transformé en azotate que l'on décompose pour obtenir l'oxyde, les vapeurs nitreuses sont transformées en acide azotique, etc.

Elément galvanique pour pile à gaz, par Keyzer (Holl.), rep. par Assi. — (Br. 345118. — 25 juillet. — 30 septembre. — 22 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Elément de pile à gaz dans lequel l'une des électrodes ou les deux sont constituées par un corps en matière poreuse conductrice (plus spécialement en charbon) pourvu, sur celle de ses faces qui est baignée par l'électrolyte, d'une couche de platine précipité par voie électrolytique, et qui peut pénétrer plus ou moins à l'intérieur. Un composé métallique se présentant sous deux degrés de combinaison, tels qu'un sel de fer ou de cuivre, est placé devant le courant d'oxygène ou d'air.

Procédé de fabrication de piles sèches, par Reeser et Timothée, rep. par Marillier et Robelet. — (Br 345480. — 10 août. — 15 octobre. — 1er décembre 1904.)

Objet du brevet. — Pile sèche caractérisée par l'emploi d'un crayon de charbon entouré d'un sachet contenant un composé de chlorure de zinc, de chlorure de magnésium et de chlorure d'ammonium, ce sachet étant introduit dans un tube en zinc, de manière à ce que le charbon traverse un fond étanche de matière isolante qui obture le dit tube à sa partie inférieure ; ce tube en zinc restant ouvert à sa partie supérieure pour permettre l'introduction d'une certaine quantité d'eau au moment de se servir de lapile.

PRODUITS CHIMIQUES

Nouvelle couleur blanche à l'huile et son procédé de fabrication, par Farbwerke Hospelt Gesellschaft mit beschraenkter Haftung (All.), rep. par Thirion. — (Br. 334835. — 25 août. — 5 novembre 1903. — 4 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de l'oxyde de plomb avec un chlorure, puis de l'acide sulfurique et à broyer avec de l'huile.

Description. — Exemple : Oxyde de plomb, 85 à 90 parties ; chlorure de sodium, 15 à 30 parties. On ajoute de l'acide sulfurique ou un sulfate et on lave jusqu'à ce que la masse donne une réaction neutre ou faiblement acide. On peut employer les proportions suivantes : mélange de chlorure de sodium et d'oxyde de plomb, 82 parties ; acide sulfurique, 18 parties.

Perfectionnements dans la fabrication de l'outre-mer, par Cross (Angl.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 336486. — 7 novembre 1903. — 16 janvier. — 10 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la substitution à une partie ou à la totalité du charbon et de la farine fossile (Kieselguhr) employés généralement, d'un charbon riche en éléments constitutifs minéraux comprenant une grande proportion de silice, tel que celui qui provient de la carbonisation des balles ou écorces de riz.

Description. — Exemple : On chauffe au rouge, charbon, 12 parties en poids ; kaolin, 77 parties ; soufre, 78 ; soude caustique (Leblanc), 60 ; balles ou écorces de riz carbonisées, 18 parties ; sulfure de sodium, 3 parties, ou bien charbon, 12 parties ; kaolin, 77 ; soufre, 80 ; soude caustique, 60 ; balles ou écorces de riz carbonisées, 25 parties.

Perfectionnements aux procédés de fabrication de couleurs, par Ambruster et Morton (E.-Un.), rep. par Brandon. — (Br. 334649. — 17 août. — 29 octobre. — 28 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger des solutions d'un dérivé du baryum (tel que l'hydrate) avec ou sans addition de nitrate, de sulfate de zinc et de sulfate ainsi que du carbonate d'un métal alcalin.

Fabrication d'un badigeon en poudre, par Beissier, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 336539. — 12 novembre 1903. — 19 janvier. — 11 mars 1904.)

Objet du brevet. — Mélange constitué par de la caséine, de la chaux, d'une matière couvrante, de la dextrine et du savon.

Description. — Exemple : On prend 7 parties de caséine en poudre fine et sèche, 20 parties de chaux éteinte en poudre, 100 parties de matière couvrante (carbonate de calcium, sulfate de baryum ou kaolin, etc.), 8 parties de dextrine, 8 parties de poudre de savon, puis des matières colorantes minérales, et on mélange le tout.

Procédé de préparation d'acide prussique par un mélange d'azote, de carbone et d'hydrogène, par Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, vormals Rössler (All.), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 335562. — 25 septembre. — 5 décembre 1903. — 1er février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer dans un arc à haute tension un mélange d'azote à l'état libre ou combiné et d'hydrocarbure et au besoin avec de l'hydrogène.

Description. — Exemple : Parties égales d'azote et de gaz d'éclairage sont envoyés, pendant une heure, dans un arc de 1 000 volts et 0,08 amp. 4 litres donneront 0,75 gr. d'acide cyanhydrique.

Nouveau procédé de fabrication de la soude caustique, par Latham et Kinsbourg, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 335623. — 10 septembre. — 8 décembre 1903. — 3 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer vers 700° C. du chlorure de sodium par du plomb ou de l'oxyde de plomb.

Procédé et appareil pour l'électrolyse des chlorures alcalins, par Kellner (Aut.), rep. par Chassevent. — (Br. 335633. — 29 septembre. — 8 décembre 1903. — 3 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'électrolyte chauffé, introduit en un point quelconque dans les compartiments des anodes, est obligé de traverser un diaphragme remplissant les fonctions d'un filtre pour arrriver dans les compartiments où les anodes sont disposées de manière à ne pas venir en contact avec le diaphragme.

Fabrication d'un produit pour enlever la laque, le vernis et les couleurs à l'huile, et en particulier les laques cuites, par Chemische Fabrik Flora A. G. (Suisse), rep. par Blétry. — (Br. 335671. — 1er octobre. — 9 décembre 1903. — 5 février 1904.)

Objet du brevet. — Mélange formé de chaux éteinte, soude, pétrole, savon mou, alcool et craie.

Description. — Mélanger ensemble 30 parties de chaux éteinte, 75 parties de potasse ou de soude, 60 parties de pétrole, 75 parties de savon mou, 300 parties d'alcool ou d'acétone et 450 parties de craie.

Fabrication de l'oxyde de baryum poreux, par Schulze (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 335677. — 1er octobre. — 9 décembre 1903. — 5 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'on mélange des combinaisons de baryum, tel que le carbonate ou le sulfate ou leurs dérivés, les premières avec du charbon ou encore avec une combinaison de terres alcalines, et les secondes avec du charbon ou avec des combinaisons de terres alcalines, et les dits mélanges sont soumis, à l'abri de l'air dans un récipient en terre réfractaire, à l'action directe ou indirecte de la chaleur rayonnante obtenue au moyen de l'arc électrique ou d'un corps porté à l'incandescence par l'électricité ou au moyen du gaz. Les mélanges les plus favorables sont : carbonate de baryum et éventuellement azotate de baryum ; sulfate et sulfite de baryum avec charbon et chlorure de baryum, et le produit obtenu mélangé avec du charbon et du nitrate de baryum ; l'hydrate de baryum fondu mélangé avec du nitrate de baryum et additionné de charbon.

Procédé pour préparer des composés solubles dans l'eau avec des dioxybenzols, de la formaldéhyde, de l'azote et produits qui en résultent, par Société Moeller et Linsert (All.), rep. par Gudmann. — (Br. 335725. — 3 octobre. — 12 décembre 1903. — 10 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir 4 parties d'ammoniaque concentrée, sur 6 parties d'aldéhyde formique, puis à ajouter une solution aqueuse ou alcoolique de dioxybenzol, on obtient ainsi un produit cristallisé.

Procédé de fabrication de phosphate bicalcique, par Bergmann, rep. par Brandon. — (Br. 335790. — 7 septembre. — 16 décembre 1903. — 12 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir un phosphate bicalcique en ajoutant soit à la solution de phosphate tricalcique dans l'acide sulfureux froid aqueux, soit au précipité obtenu par cuisson de cette solution, du phosphate monocalcique, et en chassant par cuisson l'acide sulfureux.

Procédé et appareil pour la production de métaux du groupe alcalin par électrolyse, par Ashcroft (Angl.), rep. par Thirion. — (Br. 335829. — 8 octobre. — 18 décembre 1903. — 15 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement dans l'emploi d'un aldéhyde fondu ou d'un métal alcalin comme anode dans une cellule électrolytique dans laquelle l'électrolyte n'est pas consommé. Le chlorure fondu étant d'abord électrolysé sur une cathode telle que du plomb qui forme un alliage fusible du métal alcalin et l'alliage étant ensuite employé comme anode dans une cellule électrolytique contenant un sel du métal alcalin, tel que de la soude, qui n'est pas consommé.

Procédé de fabrication d'alliages d'aluminium en vue de l'obtention de l'hydrogène plus ou moins carburé et de l'hydrogène pur, par Hélouis, Mauclaire, Meyer, rep. par Chassevent. — (Br. 335954. — 25 septembre. — 23 décembre 1903. — 22 février 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de divers alliages d'aluminium et de métaux alcalins, alcalino-terreux ou de zinc.

Description. — *Exemple :* Pour préparer de l'hydrogène carboné, on prend bioxyde de baryum, 25 kilogrammes; aluminium en sciure, 6 kilogrammes; carbone, 5 kilogrammes. On met dans un creuset de plombagine, 1 kilogramme de ce mélange, on met le feu avec une amorce d'environ 10 grammes de bioxyde de baryum ou de sodium et d'aluminium en poudre. Quand la réaction est terminée, le bloc obtenu est laissé à l'air pendant douze jours, après quoi il est devenu friable complètement et se décompose par l'eau, comme le carbure de calcium, en produisant un abondant dégagement d'hydrogène carboné. Pour obtenir de l'hydrogène, on prend : A) aluminium, en limaille ou grenaille, 10 kilogrammes ; B) bioxyde de baryum, 3 kilogrammes, plus aluminium, 1 kilogramme. Le mélange B est ajouté à A dans un cubilot en briques de magnésie. On met le feu et on obtient dans toute la masse un alliage baryum aluminium qui donne de l'hydrogène pur. Pour préparer l'hydrogène, on prend : alliage aluminium sodium, 250 kilogrammes; soude caustique, 930 kilogrammes ; eau, 2 230 kilogrammes, on obtient 230 mètres cubes d'hydrogène et 3 400 kilogrammes d'aluminate de soude à 30° Bé .

Procédé de fabrication de sels métalliques et de régénération de bains électrolytiques, par Campagne. — (Br. 335972. — 15 octobre. — 23 décembre 1903. — 22 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le métal impur ou l'alliage coulé en lannières, en plaques dans un bain à demi saturé de sulfate de sodium. Entre ces plaques, on dispose des plaques de tôle de fer, et on électrolyse la solution en prenant le métal pour anode soluble, les plaques de tôle pour cathodes. L'opération a lieu à la température ordinaire; la différence de potentiel varie entre un ou deux volts ; la densité est de 100 ampères par mètre carré de surface anodique. On obtient des hydroxydes qui peuvent être soit transformés en carbonates par l'acide carbonique ou en sels par dissolution dans les acides correspondants.

Préparation de sels et d'acides contenant de l'oxygène actif facilement libérable, par Jaubert. — (Br. 336062. — 14 octobre. — 30 décembre 1903. — 26 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir un acide dans un peroxyde et à séparer sous forme solide le corps contenant de l'oxygène actif qui prend ainsi naissance.

Description. — *Exemple :* 248 parties d'acide borique, 78 parties de peroxyde de sodium sont mélangées, on ajoute peu à peu au mélange 2 000 parties d'eau froide ; quand tout est dissout, on refroidit extérieurement et le corps cristallise. On filtre, on lave à l'alcool, on presse, et on sèche ensuite à l'étuve à 50°-60° C.

Procédé de préparation d'amidon soluble, par Bredt et Cº (All.), rep. par Becker. — (Br. 336090. — 17 octobre 1903. — 4 janvier. — 26 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'amidon par le permanganate de potasse.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de matière amylacée sont placés dans une cuve en bois, doublée de plomb. On ajoute 130 kilogrammes de permanganate en solution à 2 %; au bout de 12 heures, on enlève l'oxyde de manganèse formé, au moyen de l'acide sulfurique, puis on lave et on sèche à basse température. On peut prendre une solution de soude à 0,8 %, 130 kilogrammes, on ajoute 35 kilogrammes de solution de permanganate à 8 %, on opère a 30° C., ou bien 130 kilogrammes d'acide sulfurique à 15 % et 25 kilogrammes de permanganate à 8 % et on opère à 32° C.

Fabrication d'un liant pour couleur à l'huile, par Köllinger, rep. par Gudmann. — (Br. 336317. — 10 janvier 1903. — 11 janvier 1904. — 5 mars 1904.)

Objet du brevet. — Liant pour couleurs à l'huile constitué par un mélange d'huiles minérales, 200 à 230 parties ; huiles animales, 30 à 50 parties ; huiles végétales, 50 à 70 parties ; résine, 50 à 70 parties. On peut ajouter supplémentairement, huile végétale, 20 à 50 parties ; résine saponifiée, 15 à 40 parties ; térébenthine, 0,5 à 0,4 p. et mélange ci-dessus, 230 à 320 parties.

Procédé de récupération de l'acide sulfureux des dissolutions mélangées de phosphate monocalcique et de sulfite de calcium, par SOCIÉTÉ DITE RHEINISCHE GELATIN WERKE MIT BESCHRAENKTER HAFTUNG et ARENS (All.), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 336507. — 9 mai 1903. — 18 janvier. — 11 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire d'abord une dissolution de phosphate monocalcique et cela en étendant le superphosphate par de l'eau. On chauffe à 90° C. et on fait couler la dissolution de sulfite contenant du phosphate dans la solution chauffée de superphosphate.

Système d'appareil ozonisateur, par LABILLE, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 336530. — 11 novembre 1903. — 19 janvier. — 11 mars 1904.)

Objet du brevet. — Ozonisateur caractérisé principalement par la combinaison d'une cuve en métal inoxydable placée entre deux diélectriques et dans laquelle circule un liquide conducteur préalablement refroidi dans une cuve en verre plongeant dans ce liquide et formant condensateur.

Procédé de fabrication d'hydroxyde de baryum, par SOCIÉTÉ HARRISON BROS et Co INCORPORATED (E.-U.), rep. par FABER. — (Br. 336657. — 14 novembre 1903. — 22 janvier. — 15 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'hydrate de baryum au moyen du sulfure de baryum et consistant à soumettre une solution aqueuse de sulfure de baryum à l'électrolyse ou une anode de grande surface composée d'un corps dont le sulfure résiste physiquement et chimiquement à l'action de l'électrolyte. Pour faciliter l'opération, on ajoute, au début, à la solution, une petite quantité, moins de 1 % de chlorure de baryum. (Demande de brevet déposée aux États-Unis le 2 février 1903.)

Extraction du soufre des matières décyanurées, des minerais pauvres, par VATON et LUAZNAVAR, rep. par TAILFER. — (Br. 336661. — 14 novembre 1903. — 22 janvier. — 15 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à traiter le produit par séchage, oxydation et carbonatation ; 2° à distiller sous faible épaisseur dans des cornues munies d'un dispositif pour empêcher les produits liquides de passer avec les produits volatils ; 3° à condenser les produits obtenus dans une série de chambres.

Nouveau procédé d'épuration de la naphtaline, par MATEU, rep. par DELAGE. — (Br. 336865. — 21 novembre. — 29 janvier. — 19 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que les vapeurs qui rendent la naphtaline impure sont volatiles et se condensent à des températures différentes.

Production d'hydrosulfites, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK (All.), rep. par BLÉTRY. — (Br. 336942. — 2 février 1903. — 2 février. — 21 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir l'anhydride sulfureux sur le sodium métallique en présence d'un liquide indifférent, tel que l'éther, l'alcool.

$$2\,(Na + SO^2) = S^2O^4Na^2$$

(Il paraît que M. Moissan a indiqué cette préparation au moyen des hydrures qui contiennent toujours du sodium en excès.)

Description. — *Exemple* : On prend 100 litres d'éther bien sec, 1 kilogramme de sodium en morceaux, on fait passer de l'anhydrique sulfureux bien sec, ou on traite par l'anhydride liquide en présence d'alcool absolu. Il faut opérer au-dessous de 10° C. de 0° à 5° par exemple, pour éviter la formation d'alcoolate.

Procédé de synthèse des aldéhydes, par DARZENS, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 337175. — 28 novembre 1903. — 8 février. — 31 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser une cétone grasse ou aromatique en général, contenant un groupe CO avec les éthers chloro bromo ou iodacétiques en présence du sodium.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CO + XCH^2CO^2C^2H^5 = HX + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C = C\!\!<\!\begin{matrix} OH \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Description. — *Exemple* : On traite un mélange de 850 grammes de méthylnonylcétone et 620 grammes d'éther monochloracétique par une solution de 120 grammes de sodium dans 2 litres d'alcool absolu ; puis on distille dans le vide et on obtient un produit bouillant à 165-170° C. sous 16 millimètres de pression. On saponifie cet éther, on distille dans le vide et il fournit aisément la méthylnonylacétaldéhyde qui bout à 119-122° sous 16 millimètres.

Procédé de fabrication d'α et β géraniolidène cétone, par CIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 337355. — 13 février 1903. — 13 février. — 5 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la série des réactions suivantes : 1° Par action du sodium et de CO^2 sur la triméthylcyclohexanone on peut obtenir l'acide triméthylcyclohexanone carbonique :

```
        CH³  CH³                              CH³  CH³
          \  /                                  \  /
           C                                     C
           |                                     |
  CH² —  /   \ — CH²                  CH² —  /   \ — CHCOOH
CH³ — CH —  \   / — CO           CH³ — CH —  \   / — CO
           |                                     |
          CH²                                   CH²
```

qui est transformé par des agents de réduction en acide triméthyloxyhexanone carbonique : Le sel alcalin de cet acide, soumis avec une quantité équimoléculaire de formiate de calcium à la distillation sèche dans le vide, perd non seulement le carbonyle qui est remplacé par le formyle, mais il y a élimination d'eau dans le noyau ; on a ainsi du cyclogéraniolaldéhyde en deux modifications isomériques. La cyclogéraniolaldéhyde donne la cyclogéraniolidènecétone $C^9H^{15}CH = CO - CH^3$ à odeur de violette.

CH^3 CH^3
C
CH^2 — — CHCOOH
CH^3 — CH — — CHOH
CH^2

Description. — Pour fabriquer l'acide triméthylcyclohexanone carbonique $C^9H^{15}CO\,OH$ on prend 4 500 parties d'éther absolu que l'on verse sur 98 parties de sodium, on ajoute peu à peu 450 parties de triméthylcyclohexanone ; après dissolution on fait passer un courant d'acide carbonique en refroidissant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption. On ajoute de l'eau glacée. On sépare la solution de la solution éthérée qui contient de la triméthylcyclohexanone. On la lave à l'éther puis on traite par un acide dilué pour obtenir l'acide triméthylhexanone carbonique qui fond à 111°-112°. On transforme cet acide en dérivé oxy en introduisant peu à peu de l'amalgame de sodium (environ 4000 parties d'amalgame à 2 °/₀) dans la solution diluée à froid du triméthlcyclohexanone carbonate de sodium (100 parties) en y dirigeant CO^2. Une fois l'opération terminée, l'acide hydroxylé est précipité en acidulant la solution séparée du mercure. Cet acide fond à 185° et bout à 203-205° C., sous 40 millimètres de pression.

On mélange quantités équimoléculaires du sel de calcium de cet acide avec du formiate de calcium. On distille à sec dans un faible courant d'hydrogène sous pression réduite. L'huile qui passe est rectifiée et soumise à une distillation fractionnée, et on obtient l'aldéhyde fondant à 101°-102° C.

Pour préparer avec cet aldéhyde, qui existe sous deux modifications isomériques α et β, la cyclogéraniolidènecétone, on peut opérer ainsi : 15 parties de cyclogéraniolènealdéhyde (mélange des deux isomères α et β) sont dissoutes dans 10 parties d'acétone, puis on ajoute en refroidissant 0,75 p. de sodium dans 15 parties d'alcool absolu. On laisse dans la glace pendant 1 heure, puis quelques heures à la température, puis on verse la solution sur de la glace neutralisée par de l'acide tartrique et l'aldéhyde non changé β, ainsi que le produit de condensation obtenu sont distillés avec de la vapeur d'eau.

L'huile distillée et séchée se décompose facilement en α-géraniolidènecétone et en géraniolènealdéhyde (β) ; par distillation fractionnée dans le vide, 10 parties de β-cyclogéraniolènealdéhyde isolé sont dissoutes dans 40 parties d'acétone anhydre pur, et la solution est chauffée à l'ébullition au bain-marie pendant 24 heures, avec 1 partie d'oxyde de baryum finement moulu. On filtre, dilue et sature par de l'acide carbonique, la β géraniolidènecétone est chassée par la vapeur d'eau et purifiée par distillation dans le vide. Les deux isomères, point d'ébullition 132-134° C. (10 millimètres), ont une odeur de cèdre et très dilués odeur de violette.

Procédé pour l'exécution des réactions catalytiques, par Kaufmann (All.), rep. par de Mosenthal. — (Br. 337424. — 5 décembre 1903. — 17 février. — 9 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant surtout dans la fabrication de l'anhydride sulfurique, caractérisé par ce fait que la chaleur de dégagement produite au commencement de la réaction est enlevée à nouveau aux gaz par un réglage unique de la température en un seul point de la masse, et au dehors des appareils contenant la masse de contact.

Couleur à l'huile, par Hérisson, rep. par Blétry. — (Br. 337440. — 5 décembre 1903. — 19 février. 9 avril 1904.)

Objet du brevet. — Couleur à l'huile composée avec silicate d'alumine, très pur, 50 parties en poids, oxyde de zinc 20 parties, chlorure de baryum 8 parties, huile de lin 22 parties.

Nouvelle famille de produits chimiques, par Descamps. — (Br. 337530. — 20 février 1903. — 23 février. — 13 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir la formaldéhyde sur un hydrosulfite alcalin, alcalino-terreux ou métallique, à l'état de pâte ou sec, ou en solution.

Description. — Exemple : 20 parties de formaldéhyde à 40 °/₀, 80 parties d'hydrosulfite de calcium à 2° réducteurs.

Procédé de fabrication d'un manganate de baryum spécial et de tous permanganates, par Tixier, Cambier et Adnet, rep. par Assi. — (Br. 337629. — 12 décembre 1903. — 25 février. — 18 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à faire bouillir un manganate alcalin en solution aqueuse, avec de l'hydrate de baryum ou un sel de baryum ; 2° à faire bouillir un permanganate alcalin avec de la baryte hydratée ou un sel de baryum soluble et un alcali, mais il convient mieux de préparer ce sel en faisant passer un courant d'air privé d'acide carbonique sur un mélange sec et pulvérulent de bioxyde de manganèse et de sodium ou de potassium à une température inférieure au rouge sombre, à lessiver, la masse à précipiter par baryte hydratée. On lave de manière à enlever *toute trace d'alcali libre.*

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Thabuis, Wahl et Jandrier

A. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis.

Procédé de fabrication d'une matière colorante teignant le coton non mordancé, par Vidal et Junius. — (Br. 349873. — 22 avril 1904. — 21 avril. — 6 juillet 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le colorant teignant en rouge vineux, obtenu en chauffant à une température élevée de l'oxyazobenzol avec du sulfure de sodium cristallisé, aux actions consécutives de la soude caustique, de l'eau, du sulfure de sodium et du soufre.

Description — Exemple : Chauffer au bain d'huile à 250° C. environ, colorant brut indiqué ci-dessus, 15 kilogrammes ; soude caustique à 40° Bé, 12 kilogrammes et soufre, 5,50 kil.

Procédé de fabrication de la quinizarine, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer (All.), rep. par Thirion. — (Br. 350957. — 27 janvier. — 23 avril. — 30 juin 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec de l'acide sulfurique concentrée de l'érythro-oxyanthraquinone, de l'acide nitreux et de l'acide borique.

Description.— Exemple : Dans 600 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé dissoudre 20 kilogrammes de nitrite de sodium, 30 kilogrammes d'acide borique cristallisé et ajouter 30 kilogrammes d'érythro-oxyanthraquinone, chauffer à 180°-200° C. On chauffe jusqu'à ce que à l'examen spectroscopique la quantité de quinizarine n'augmente plus. On laisse refroidir, on verse dans l'eau, on fait bouillir et recueille la quinizarine séparée. On peut remplacer le nitrite par le sulfate de nitrosyle.

Production de colorants susceptibles d'être chromés sur la fibre, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle (Suisse), rep. par Dony. — (Br. 351125. — 4 janvier. — 1er mai. — 4 juillet 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la production d'acides 1-amido-2-acidyloxynaphtalinesulfonique, acidylés dans le groupe hydroxylé, en traitant les sels basiques des acides 1-amido-2-naphtolsulfonique par des agents acidylants ; 2° production de colorants par transformation des acides amidonaphtolsulfoniques (AzH^2OH 1 : 2), acidylés dans l'hydroxyle, en diazo et à combiner le diazo avec des amines après ou avant élimination du groupe acidylé.

Description. — Exemple : 23,9 kil. d'acide amidonaphtolsulfonique (1 : 2 : 4) sont dissous dans 2 000 litres d'eau additionnés de 29 kilogrammes de soude caustique à 30° Bé à des températures variant de 0° à 10° C. On neutralise au moyen de 11 kilogrammes d'anhydride acétique en ayant soin d'agiter. On additionne ensuite la liqueur qui doit être neutre ou légèrement alcaline de 7 kilogrammes de nitrite solide pulvérisé. On acidule d'un coup à 0°-10° C. avec 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique ordinaire. On fait couler le diazo dans une solution étendue de 18 kilogrammes de β-naphtolate de sodium dans un excès de carbonate de sodium. Il se produit un colorant rouge qui, par agitation ou par chauffage à 30-40° C., devient vert bleu. On le sépare à la manière ordinaire.

Production de colorants bleus substantifs, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 351451. — 11 février. — 6 mai. — 18 juillet 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 19 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par le soufre les sels de la p-aminooxydiarylamine ainsi que ses homologues ou leurs dérivés connus substitués dans le groupe aminé par un radical aromatique.

Description. — Exemple : Dans une marmite chauffée au bain d'huile à 160°-165° C., on introduit successivement 10 kilogrammes d'eau, 4 kilogrammes de soude caustique, 26,9 kil. de p-amino-p-oxy-m'-m'-dichlorodiphénylamine, puis peu à peu 18,5 kil. de soufre. On porte à 140-142° C. pendant 4 à 5 heures. On reprend la cuite par 60 kilogrammes de sulfure de sodium en solution aqueuse et chaude, additionnée au besoin de soude caustique. et on précipite le colorant par un courant d'air dans la solution chaude. On filtre à chaud et lave à l'eau bouillante. Teint le coton en bleu rougeâtre sur bain de sulfure alcalin, principalement à chaud.

Production de colorants teignant la laine en nuances variant du jaune à l'orangé, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 352539. — 20 mars. — 5 juillet. — 2 août 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 29 novembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide 2 : 6-diamino-1-chlorobenzène-4-sulfonique avec les diazos du benzène et naphtalène et à fournir des colorants teignant la laine sur bain acide en nuances variant du jaune franc à l'orangé. Les bains s'épuisent parfaitement et les colorants unissent d'une façon remarquable.

Description. — Exemple : 173 kilogrammes d'acide parasulfanilique sont diazotés de la manière connue, puis le diazo exempt d'acide nitreux est coulé dans 222,500 kil. d'acide 2 : 6 : diaminochlorobenzène-4-sulfonique dissous dans un minimum d'eau addditionnée de carbonate ou d'acétate de sodium. On précipite, par l'acide chlorhydrique, le colorant.

Procédé pour la fabrication des acides 1 : diazo-2-oxy et 2-diazo-1-oxynaphtalènemono-di et trisulfoniques, par Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant J.-Rod. Geigy (Suisse), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 349889. — 14 juin 1904. — 14 juin. — 18 août 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir un sel de l'acide nitreux sur les acides mono, di et trisulfoniques de l'1-amido-2-oxy et du 2-amido-1-oxynaphtalène ou leurs sels en présence de sulfate de cuivre ou de fer.

Description. — Exemple : Une pâte fluide de 12 kilogrammes d'acide 1-amino 2-oxynaphtalène-4-sulfonique et 50 litres d'eau refroidie par quelques morceaux de glace est mélangée à une solution concentrée froide d'un kilogramme de sulfate de cuivre, puis additionnée de suite, en remuant, d'une solution concentrée de 3,5 kil. de nitrite de sodium qu'on y laisse couler en minces filets. On acidule par l'acide chlorhydrique et le diazo se précipite, on le filtre et le lave avec de l'acide chlorhydrique. Poudre jaune grisâtre cristalline.

Procédé pour la fabrication de l'acide 4-sulfonique d'un nitro-1-diazo-2-oxynaphtalène ou d'un nitronaphtalènediazooxyde, par Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits, ci-devant J.-Rod. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 349996. — 16 juin 1904. — 16 juin. — 18 août 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer le dérivé nitré de l'acide 1-diazo-2-naphtol 4-sulfonique.

Description. — Exemple : 25 kilogrammes d'acide 1-diazo-β-naphtol-4-sulfonique bien séché et pulvérisé sont introduits, par petites portions, dans 75 kilogrammes d'acide sulfurique concentré. On fait couler, en mince filet, un mélange bien refroidi de 7 kilogrammes d'acide nitrique (96 %) et de 14 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté en refroidissant de façon que la réaction se passe entre 0 et 5° C. Après quelques heures, on verse sur 100 kilogrammes de glace et on obtient le dérivé nitré.

Production des acides indophénolsulfoniques, par K. Œhler (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 352200. — 18 mars. — 24 mai. — 4 août 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder en liqueur alcaline l'acide paraphénylènediaminesulfonique et des phénols.

Description. — Exemple : 47 parties d'acide paraphénylènediaminesulfonique et 272 de métacrésol sont dissoutes dans 500 parties de lessive de soude à 35° Bé refroidies par de la glace et oxydées avec une solution d'hypochlorite équivalente à 8 parties d'oxygène actif. On précipite l'indophénol par le sel marin.

Procédé pour la production de colorants rouge bordeaux à mordants, par K. Œhler (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 353270. — 21 janvier. — 24 juin. — 7 septembre 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir des colorants rouge bordeaux en traitant par des bichromates les colorants résultant de la combinaison de l'acide 2-6-nitroamidophényl-4 sulfonique, diazotés, avec les acides oxycarboniques de la série aromatique.

Description. — Exemple : 23,4 p. d'acide 2 : 6-nitroamidophényl-4-sulfonique sont diazotés avec 45 parties d'acide chlorhydrique à 20° Bé et 6,9 p. de nitrite de sodium. On fait couler le diazo dans une solution bien refroidie avec de la glace de 16 parties d'acide m-crésotinique dans 200 parties d'eau et 80 parties de lessive de soude à 35° Bé. Teint la laine sur bain acide en jaune rougeâtre virant au rouge bordeaux par chromatage subséquent.

Production de colorants azoïques nouveaux et produits intermédiaires pour cette fabrication, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer (All.), rep. par Thirion. — (Br. 353273. — 25 janvier. — 24 juin. — 7 septembre 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 25 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner des diazos, des diazoazos et tétrazos avec les naphtoazols, les oxynaphtimidazols ayant pour formule générale :

$$R - C \left\langle \begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix} \right\rangle C^{10}H^5OH$$

Les oxynaphtoazols, les oxynaphtimidazols peuvent être préparés par l'action des aldéhydes ou de mélanges d'aldéhydes et d'acétones ou d'anhydrides d'acides ou de chlorures d'acides sur les oxy-1 : 2-amidonaphtols ou sur les 1 : 2-naphtylènediamines.

Description. — Exemple : Faire dissoudre 5,8 p. d'acide 1 : 2-diamido-5-oxynaphtaline-7-sulfonique obtenu par réduction du colorant préparé en combinant en milieu acide le dérivé diazoïque de la paranitraniline avec l'acide 2-amido-5-naphtol-7-sulfonique dans 200 parties d'eau à l'aide de carbonate de sodium et l'on y ajoute peu à peu 2,5 p. d'anhydride acétique. La réaction terminée, on rend acide par l'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir quelque temps. L'acide μ-méthyl-1-2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfonique ayant pour formule :

SO^3H $Az = C - CH^3$

$- AzH$

se dépose peu à peu. On combine 2,8 p. de cet acide dissous dans une solution de 4 parties de carbonate de sodium dans 100 parties d'eau avec le dérivé diazoïque de 1,5 p. de p-amidoacétanilide. Teint le coton non mordancé en rouge bleuâtre.

Production de colorants verts de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken vormals Fried. Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 353549. — 19 avril. — 1er juillet. — 13 septembre 1905.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 23 septembre 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acides 1 : 4-diarylamine-8-oxyanthraquinonesulfonique

contenant des groupes sulfoniques dans le noyau de l'anthraquinone, par des agents de sulfonation en présence d'acide borique.

Description. — *Exemple :* 15 kilogrammes d'acide borique sont introduits dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique fumant (20 % d'anhydride), quand tout est dissous et l'anhydride libre disparu, on refroidit à 30°, on y ajoute 20 kilogrammes de 1 : 4-diparatolyldiamino-8-oxyanthraquinone en agitant, on maintient à 30°-40° C. jusqu'à solubilité d'une tâte dans l'eau, après addition de 10 à 20 % de pyridine. On verse dans 3 000 litres d'eau, on recueille sur le filtre l'acide monosulfonique précipité. Teint la laine chromée ou non en nuances vert jaunâtre.

Préparation de matières colorantes jaunes à mordants, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning (All.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 350046. — juillet 1904. — 7 juillet. — 30 août 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les β-dicétones du type de l'éther acétylacétique avec les β-cétones aldéhydes qui contiennent à la place de l'hydrogène aldéhydique, un groupe alcoylé, alphylé, oxyalcoolé ou arylidé avec les dérivés azoïques des acides sulfoniques ou carboxyliques des orthoamidophénols.

Description. — *Exemple :* 18 kilogrammes d'acide orthoamidophénylsulfonique sont diazotés avec 18 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé et 6,9 kil. de nitrate de sodium. On fait couler la solution diazoïque dans une solution de 11 kilogrammes d'acétylacétone dans 13,5 kil. de soude caustique à 40° Bé environ et 200 litres d'eau. On ajoute encore 7 kilogrammes de carbonate de sodium. On chauffe après avoir agité pendant quelques heures. On précipite par le sel marin. Teint la laine en bain acide en jaune clair.

Préparation de diazos des acides o-amidonaphtolsulfoniques et transformation de ces dérivés en matières colorantes, par Kalle Aktiengesellschaft, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 353786. — 28 avril. — 7 juillet. — 20 septembre 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir en suspension aqueuse ou en solution aqueuse très concentrée des sels alcalins nitreux et des sels de certains métaux, tels que le sulfate ou le chlorure de zinc, le sulfate de nickel, le sulfate de cuivre en présence de petites quantités des oxydes hydratés de ces métaux sur les acides diamidonaphtolsulfoniques pour obtenir les sels métalliques respectifs des acides diazooxysulfoniques.

Description. — *Exemple :* Mélanger 48 kilogrammes d'acide 1 : 2-amidonaphtolsulfonique (100 %) avec une solution de 33 kilogrammes de sulfate de zinc dans 70 litres d'eau contenant un peu d'oxyde de zinc hydraté par addition d'une petite quantité, 3 kilogrammes d'ammoniaque, par exemple. Après agitation, additionner d'une solution aqueuse concentrée de 14 kilogrammes de nitrite de sodium. On termine la réaction en chauffant vers 40° C. pendant 2 heures environ. On reconnaît la fin de la réaction quand il y a cessation de dégagement gazeux lorsqu'on acidule par de l'acide acétique. On obtient le diazo en précipitant peu à peu par de l'acide acétique.

Production d'un colorant se prêtant particulièrement à la fabrication des laques, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 353816. — 29 avril. — 8 juillet. — 21 septembre 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner 1 molécule du tétrazo de l'acide benzylidènesulfonésulfonique avec 2 molécules de phénylméthylpyrazolone. Ce colorant est très propre à fabriquer des laques.

Description. — Diazoter 40,6 p. d'acide benzylidènesulfonesulfonique avec 13,4 p. de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique, puis faire couler dans le tétrazo une solution de 38 parties de phénylméthylpyrazolone dissoute dans de l'acide chlorhydrique avec addition d'acétate de sodium.

Préparation d'indophénols acétylés, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation (All.), rep. par Chassevent. — (Br. 353866. — 2 mai. — 10 juillet. — 22 septembre 1905.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'indophénols acétylés par oxydation simultané d'acétylparaphénylènediamine et de phénols.

Description. — *Exemple :* 7,5 kil. d'acétylparaphénylènediamine bien pulvérisés sont dissous dans de l'eau chaude, 180 litres ; on verse 320 kilogrammes de glace, on ajoute une solution de 5 kilogrammes de phénol dans 20 litres d'eau et 6,4 kil. de soude caustique, en refroidissant entre 0° et 8° C. On oxyde avec une solution de 200 litres d'hypochlorite de 1 à 1,5 d'oxygène actif qui est refroidie à 6°. On recueille le produit qui s'est précipité. Il est réduit par le sulfure de sodium en même temps que le groupe acétyl peut être éliminé.

B. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

PRODUITS AZOÏQUES

1. — Orthooxyazoïques.

Perfectionnements dans la préparation d'azoïques pour mordants, par K. Œhler, à Offenbach. — (Br. anglais 28596. — 28 décembre 1904. — 9 février 1905.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide 2,6-nitroamidophénol-4-sulfo avec les acides o et m-crésotiniques.

Description. — On diazote à la manière habituelle 23,6 p. d'acide 2,6-nitroamidophénol-4-sulfonique au moyen de 45 parties d'acide chlorhydrique à 20° Bé et 6,9 parties de nitrite. Le dérivé diazoïque est versé dans une solution bien refroidie de 16 parties d'acide métacrésotinique dans 200 parties d'eau et

80 parties de soude caustique à 35° Bé. La combinaison est terminée au bout de 12 heures ; pour précipiter complètement, on acidifie par l'acide chlorhydrique et précipite par le sel marin. Le colorant teint la laine sur bain acide en jaune rougeâtre qui, par un chromage, devient rouge jaunâtre.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 4997. — 29 février 1904. — 4 mars 1905.)

Objet du brevet. — Préparation d'orthooxyazoïques en faisant agir sur un acide naphtylamine di ou polysulfonique contenant le groupe sulfo en ortho par rapport au groupe amidé simultanément une substance pouvant se combiner à un acide minéral et un composé capable de dégager du chlore. L'orthooxyazoïque ainsi formé est ensuite combiné à un composant quelconque.

Description. — On sait qu'on peut remplacer un groupe sulfonique dans un acide diazonaphtalinesulfonique en le traitant par des composés capables de fixer l'acide minéral formé, tels que les carbonates, bicarbonates, acétates, etc. (brevets 6615, 23993, de 1902 et 27372, de 1903 et aussi D. R. P. 148882). Dans la réaction du remplacement de SO^3H par OH, il y a formation d'acide sulfureux qui réagit sur le diazoïque et provoque des perturbations. Pour éliminer l'acide sulfureux, on ajoute un agent oxydant, tel que l'hypochlorite.

La manière d'effectuer ces réactions ne présente rien de particulier.

Préparation d'acides 1-diazo-2-oxy et 2-diazo-1-oxynaphtalinesulfoniques, par la Compagnie de couleurs d'aniline, anciennement Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 10235. — 4 mai 1904. — 15 mars 1905.)

Objet du brevet. — Action du nitrite de sodium sur les acides 1-amido-2-oxy ou 2-amido-1-oxynaphtaline mono ou trisulfonique en présence d'un sel métallique, de préférence, un sel de cuivre.

Description. — Jusqu'ici on ne connaissait pas de dérivé diazoïque des 1-amido-2-oxynaphtalinesulfo et on considérait même ces produits comme ne pouvant pas être diazotés (Witt, *D. chem. g.*, t. XXI, p. 3475).

La présente invention a trait à une nouvelle manière de diazoter permettant de préparer les dérivés diazoïques de ces produits. Si l'on diazote au moyen de nitrite de soude et d'un acide à la manière habituelle, l'acide nitreux agit comme oxydant ; si l'on ajoute le nitrite simplement à l'acide amidonaphtolsulfonique, la diazotation s'effectue partiellement et elle se complète en chauffant légèrement ; mais les auteurs ont fait cette remarque inattendue que l'addition d'une très faible quantité d'un sel de cuivre à la solution de nitrite de soude accélère la diazotation en même qu'elle supprime toute oxydation.

Exemple. — On mélange une pâte fine de 12 kilogrammes d'acide 1-amido-2-naphtol-4-sulfonique dans 50 litres d'eau avec une solution concentrée et froide de 1 kilogramme de sulfate de cuivre, puis immédiatement après, on verse une solution de 3,5 kil. de nitrite. La diazotation s'effectue et il se forme une solution claire orangée qui est filtrée ; on acidifie ce qui précipite le diazoïque sous forme de pâte fine qui est lavée et combinée ensuite aux divers composants.

Préparation de colorants orthooxyazoïques, par la Compagnie de couleurs d'aniline, anciennement Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 15025. — 5 juillet 1904. — 4 mai 1905.)

Objet du brevet. — Combinaison des dérivés diazoïques de l'acide 1-diazo 2-oxynaphtalinesulfonique avec les naphtols, leurs acides sulfoniques, carboxylés, etc., etc.

Description. — Dans le brevet précédent on a indiqué la manière de diazoter les acides amidonaphtolsulfoniques, opération considérée comme impossible jusque-là. Ces diazoïques sont combinés aux naphtols, aux acides naphtolsulfoniques, carboxyliques, etc. et fournissent des matières colorantes pour laine devenant très solides par un cuivrage ou un chromage. Voici quelques nuances obtenues avec ces colorants :

Diazoïque de ;	Combiné avec la :	Teint la laine en :	Après chromage
Acide 1-amido-2-naphtol-4-sulfonique .	Résorcine	Brun foncé	Noir rougeâtre
» »	β-naphtol	Brun rougeâtre	Bleu noir
» »	Acide 1-naphtol-4-sulfonique	Noir violet	Bleu noir
» »	Acide 1-amido 8-naphtol-4-sulfonique	Bleu rougeâtre	Olive
Acide 1-amido-2-naphtol-6-sulfonique .	Résorcine	Rouge brique	Noir violet
» »	M. amidocrésol	Brun	Violet noir
» »	β-naphtol	Brun rouge	Bleu noir
Amido-2-naphtol-3-6 disulfonique. . .	M. amidophenol	Brun violet	Bleu gris
» »	β-naphtol	Brun violet	Bleu noir

Préparation de colorants nitroorthooxyazoïques, par la Compagnie de couleurs d'aniline, anciennement Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 15982. — 19 juillet 1904. — 25 mai 1905.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide nitro-1-diazo-2-oxynaphtaline-4-sulfonique (obtenu par nitration de l'acide 1-diazo-2-naphtol-4-sulfonique ou son anhydride) avec les naphtos, leurs acides sulfoniques ou carboxyliques. Ces colorants sont ensuite chromés ou cuivrés et fournissent des teintures solides.

Description. — Dans le brevet précédent on a décrit les colorants azoïques dérivés du diazoïque de l'acide 1-amido-2-oxynaphtalinesulfo ; si on remplace ces diazoïques par ceux du nitro-1-amido-2 oxy-

naphtalinesulfonique, les colorants obtenus sont plus intenses et la combinaison du diazo avec les naphtols se fait mieux. Les nuances obtenues dans ce cas sont les suivantes :

Avec la résorcine,	le colorant teint la laine en		brun rouge,	après chromage,	noir
» m-amidophénol	»	«	brun rouge	»	violet noir
» α-naphtol	»	»	noir rougeâtre	»	bleu noir
» β-naphtol	»	»	brun rougeâtre	»	noir
» ac. naphtolsulfo-1-4	»	»	bleu noir	»	bleu noir

Préparation de colorants orthooxyazoïques des acides 2-diazo-1-naphtolsulfoniques, par la Compagnie de couleurs d'aniline, anciennement Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 16566. — 27 juillet 1904. — 25 mai 1905.)

Objet du brevet. — Combinaison de diazoïque de l'acide 2-diazo-1-oxynaphtalinesulfonique avec les naphtols, leurs acides sulfoniques ou carboxyliques pour donner des azoïques pour laine susceptibles d'être cuivrés ou chromés.

Description. — Dans le brevet 10235 (voir plus haut), les auteurs ont fait connaître une méthode permettant de diazoter les acides 2.1-amidonaphtolsulfoniques. Ces azoïques se combinent avec plus de facilité que ceux des acides isomères 1-amido-2-oxynaphtalinesulfoniques et fournissent des produits qui, après cuivrage ou chromage, donnent des bleus ou des noirs très solides.

Préparation d'acide nitro-1-diazo-2-oxynaphtalinesulfonique ou d'un acide sulfonique du nitronaphtalène-1,2-diazooxyde, par la Compagnie de couleurs d'aniline, anciennement Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 15418. — 11 juillet 1904. — 4 mai 1905.)

Objet du brevet. — Nitration de l'acide 1-diazo-2-oxynaphtaline-4-sulfonique ou de son anhydride interne.

Description. — Jusqu'ici il n'a pas été possible d'effectuer la nitration d'un diazoïque sans en provoquer la décomposition. Le diazoïque de l'acide 1-amido-2-naphtol-4-sulfonique (voir brevet 10235, plus haut) peut être nitré dans les conditions habituelles en donnant un nitrodiazoïque parfaitement stable et cristallisé. Ce fait provient de la grande stabilité du dérivé diazoïque lui-même qui peut être chauffé à 80-100° sans se décomposer.

Exemple. — 25 kilogrammes de l'acide 1-diazo-2-naphtol-4-sulfonique séché et pulvérisé sont introduits graduellement dans 75 kilogrammes d'acide sulfurique concentré. A ce mélange refroidi, on ajoute 7 kilogrammes d'acide nitrique à 96 °/₀ et 14 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté en maintenant la température entre 0 et 5° On agite pendant quelques heures, puis verse sur la glace ; le dérivé nitré se sépare en cristaux jaunâtres qui sont essorés.

Préparation de nouveaux colorants, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 16119. — 20 juillet 1904. — 18 mai 1905.)

Objet du brevet. — Nitration de l'acide chloroacétylanilinesulfonique (Cl, AzH. $COCH^3$). SO^3H : 1,4,6), puis saponification, réduction et diazotation du dérivé amidé ainsi obtenu.

Description. — L'acide nitrique réagissant sur l'acide chloroacétylanilinesulfonique fournit un dérivé nitré ; celui-ci, chauffé avec la soude caustique au bain-marie, échange le groupement acétylamidé contre OH et, par réduction subséquente, donne une base qui, diazotée et combinée au β-naphtol, donne des colorants teignant la laine en brun devenant bleu noir par chromage.

Préparation de nouveaux colorants, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. anglais 16120. — 20 juillet 1904. — 18 mai 1905.)

Objet du brevet. — Sulfonation, nitration, saponification, puis réduction du chlorobenzène ; enfin diazotation et combinaison avec le β-naphtol.

Description. — En sulfonant l'o-chlorobenzène on obtient un acide parachlorobenzènesulfonique qui, par nitration, est transformé en un acide nitrochlorobenzèneparasulfonique. Si ce composé est chauffé avec les alcalis dilués, le chlore est remplacé par un groupe OH et si ce dérivé est réduit, nitré à nouveau et réduit, on obtient finalement un diamidé lequel, diazoté et combiné au β-naphtol, donne des colorants violet noir devenant bleu noir par un chromage.

2. — Azoïques divers.

Préparation de nouveaux composés amidothioalphylés et de leurs dérivés, par la Société pour l'industrie chimique, de Bâle. — (Br. anglais 7363. — 28 mars 1904. — 28 mars 1905.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés nitroamidothioalphylés par réduction partielle des dérivés polynitrés, et de diamidothioalphylés par réduction totale. Ces nouveaux produits sont ensuite diazotés et combinés aux composants ordinaires.

Exemple I. — On chauffe 203 parties de dinitrochlorobenzène-1,2,4 avec 100 parties de sulfocyanate de potassium dans 500 parties d'alcool. L'atome de chlore est remplacé par le groupe sulfocyanogène et il se forme le dinitrosulfocyanure :

Az ≡ C — S (noyau benzénique) — AzO^2, AzO^2

C'est un précipité granuleux fusible à 140-141°. Ce composé peut être réduit de plusieurs manières. Si à 45 parties de ce produit mis en suspens dans 200 parties d'alcool, on ajoute 150 parties d'une solution de sulfure d'ammonium à 18 °/₀ d'acide H^2S, il se forme une solution brun rouge, puis peu à peu il se

récipite un composé cristallisé rouge cinabre, fusible à 223° et répondant à la composition d'un disulfure

$$\begin{matrix} AzH^2 \\ AzO^2 \end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 - S - S - C^6H^3 \Big\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzO^2 \end{matrix}$$

Réduit par le chlorure stanneux, il fournit le tétramidodiphényldisulfure.

Pour préparer les dérivés mononitrés on condense le sel alcalin de l'acide o-nitro-p-chlorobenzène-sulfonique en p-nitro-o-chlorobenzènesulfonique avec du sulfocyanate de R. Pour réduire ce composé, on le traite ensuite par le fer et l'acide acétique, de même le dinitrothiophénylsulfocyanure peut être transformé en dérivé diamidé

$$C^6H^3 (AzH^2) (S - C \equiv Az)$$

de la même manière. Tous ces dérivés amidés, diamidés, nitroamidés servent à préparer des colorants azoïques qui sont presque tous caractérisés par leur propriété d'être solubles dans les sulfures alcalins et de teindre le coton sans mordant. Ils sont transformés, pendant cette opération, en mercaptans qui se réoxydent à l'air en donnant des teintures solides au lavage par suite de la précipitation des disulfures. Ces colorants ont des nuances très variées allant du jaune au rouge et au violet ou bleu.

Perfectionnements dans la préparation de colorants monoazoïques, par K. Œhler, à Offenbach. — (Br. anglais 7863. — 5 avril 1904. — 5 avril 1905.)

Objet du brevet. — Combinaison des diazoïques des acides naphtalinesulfoniques avec les m-oxydiphénylamines.

Ces colorants teignent la laine et les teintures deviennent très solides par un chromage subséquent. Ainsi la combinaison de l'acide diazonaphtionique avec la m-oxydiphénylamine et qui possède selon, toute vraisemblance, la constitution (orthooxyazoïque) :

$$SO^3H - C_{10}H_6 - Az = Az - C_6H_3(OH) - AzH - C_6H_5$$

teint la laine en rouge devenant brun après chromage.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 5861. — 20 mars 1905. — 13 avril 1905.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide 2,6-diamido-1-chlorobenzène-4-sulfonique avec les diazoïques benzéniques ou naphtaliques.

Description. — Exemple : On diazote 173 parties d'acide sulfanilique et quand il n'y a plus d'excès de vapeurs nitreuses, on laisse tomber cette solution dans une solution de 222 parties d'acide 2,6-diamido-1-chlorobenzène-4-sulfonique dissous dans la plus petite quantité d'eau additionnée de carbonate et d'acétate de soude pour neutraliser l'acidité finale. Les azoïques ainsi préparés teignent la laine sur bain acide en nuances jaunes ou rouges.

Préparation de nouveaux colorants jaunes pour mordants, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 14972. — 4 juillet 1904. — 4 mai 1905.)

Objet du brevet. — Combinaison des β-dicétones avec les diazoïques des acides sulfoniques ou carboxyliques de l'o-amidophénol.

Description. — Ces azoïques ainsi préparés ne fournissent sur laine que des nuances assez peu intenses mais, par contre, si la laine est mordancée au préalable, ou bien si elle est traitée après la teinture par des sels de chrome ou de cuivre, on obtient des laques jaunes très pures.

Exemple. — 18,8 kil. de l'acide 2-amido-4-phénolsulfonique sont diazotés à la manière ordinaire avec 18 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé et 6,9 kil. de nitrite ; la solution diazoïque est versée dans une dissolution de 11 kilogrammes d'acétylacétone dans 13,5 kil. de soude caustique à 40° Bé et 200 litres d'eau contenant 7 kilogrammes de carbonate de soude anhydre. On chauffe à 40-60° après avoir agité pendant plusieurs heures ; en additionnant de sel, le colorant se précipite. Il teint la laine en jaune devenant jaune verdâtre par un cuivrage, si la laine a été mordancée au préalable par le chrome, on obtient un orangé.

3. — Azoïques pour laques.

Préparation d'azoïques pour laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 6839. — 21 mars 1904. — 5 janvier 1905.)

Objet du brevet.— Combinaison de la diazo-orthochloro-p-toluidine avec l'acide 2-naphtol-3,6-disulfonique.

Description. — Le colorant ainsi obtenu est un rouge insoluble qui peut servir à la préparation de laques. Pour la préparation de ces laques, on procède ainsi : on dissout 4 parties du nouveau colorant à l'état de sel de sodium dans l'eau chaude et on y délaye 100 parties d'alumine hydratée (à 4 % de substance sèche). A ce mélange, on ajoute une solution de 3,2 p. de chlorure de baryum dissous dans 30 parties d'eau. La laque se précipite de suite ; on peut aussi la précipiter autrement en ajoutant du sulfate d'alumine et du chlorure de baryum.

Préparation de nouvelles laques colorées, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (Br. anglais 7953. — 6 avril 1904. — 2 février 1905.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide α_1-naphtylamine-β_2-α_4-disulfo avec le β-naphtol et emploi du colorant à la préparation de laques. La laque est obtenue comme dans le brevet précédent et elle est également rouge et solide.

Préparation de nouvelles laques colorées, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 12512. — 2 juin 1904. — 9 mars 1905.)

Objet du brevet. — Emploi des azoïques résultant de la combinaison du diazoïque de l'acide β_1-naph-

tylamine-α_1-β_3-disulfonique ou de l'acide β_1-naphtylamine-$\beta_2\beta_3$-disulfonique avec les acides naphtosulfoniques.

Ces laques sont des rouges plus ou moins bleuâtres suivant les acides naphtolsulfo employés.

Préparation de nouvelles laques colorées, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 14634. — 29 juin 1904. — 6 avril 1905.)

Objet du brevet. — Emploi des azoïques obtenus en combinant les diazoïques des acides amidobenzèneorthosulfoniques ou ses homologues avec les naphtolsulfoniques.

Préparation de nouvelles laques colorées, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 9674. — 27 avril 1904. — 9 mars 1905.)

Objet du brevet. — Préparation de laques colorées en traitant une matière colorante acide par un sel basique d'alumine contenant entre 1/6 et 1/24 de l'acide nécessaire pour faire un sel neutre.

Description. — Cette méthode repose sur la formation directe d'une laque par combinaison de l'acide colorant avec l'alumine. Ainsi l'acide libre du jaune de naphtol traité par l'alumine ne s'y combine que partiellement ; au contraire, si on y ajoute un peu de chlorure d'aluminium, la précipitation est totale. De tous les sels basiques d'alumine, les plus aptes à cette réaction sont le chlorure, le nitrate, l'acétate.

Exemple. — On mélange une solution de 1 partie de vert lumière SF, avec 200 parties d'une pâte d'alumine renfermant 4 $^0/_0$ d'$Al^2(OH)^6$, il ne se forme pas de laque, mais en y ajoutant 8 parties d'acide chlorhydrique dilué renfermant 3,6 $^0/_0$ HCl, la couleur se précipite immédiatement à l'état de laque insoluble.

Perfectionnements dans la préparation de laques colorées, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 9861. — 29 avril 1904. — 9 mars 1905.)

Objet du brevet. — Préparation de laques colorées en traitant à chaud une matière colorante acide avec un sel de baryum-aluminium ou de plomb-aluminium renfermant environ 1/6 à 1/24 de l'acide nécessaire à former un sel neutre.

Description. — Les laques obtenues d'après le procédé précédent sont plus solides et plus résistantes à l'action de l'eau. Celles du brevet précédent renferment uniquement de l'aluminium.

Exemple. — On mélange une solution aqueuse de 1 partie de naphtol S avec 200 d'une pâte à 4 $^0/_0$ de sulfate d'alumine basique, la laque ne se forme pas, mais sa formation est instantanée en ajoutant 2 parties de chlorure de baryum.

Perfectionnements dans la préparation de laques colorées, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 10895. — 11 mai 1904. — 30 mars 1905.)

Objet du brevet. — Mélange d'une cellulose acide avec un sel normal d'alumine et des oxydes métalliques.

Description. — Si l'on mélange les oxydes autres que l'alumine avec les acides libres des colorants acides, il ne se forme pas de laques solides.

La formation de laque ne se fait bien que si l'on y ajoute un sel normal d'alumine, tel que le chlorure d'aluminium.

Exemple I. — On mélange 20 parties d'oxyde de zinc avec une solution aqueuse de 5 parties de jaune de naphtol S, puis 12 parties de chlorure d'aluminium dissous dans l'eau ou un mélange correspondant de sulfate d'alumine avec le chlorure de baryum. La formation de laque commence de suite, mais elle est plus rapide à chaud.

Exemple II. — On éteint 6 parties de chaux et on mélange cette pâte avec 50 parties de sulfate de baryte, on y ajoute une solution de 5 parties de jaune de naphtol S et agite, puis on y ajoute 160 à 170 parties d'un mélange obtenu en mélangeant des solutions à 10 $^0/_0$ de 76 de sulfate d'alumine et 84 parties de chlorure de baryum. La laque formée à froid est insoluble dans l'eau et est solide à l'action de la chaux.

ANTHRACÈNE

Perfectionnements dans la préparation de colorants anthracéniques pour l'impression, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 7692. — 31 mars 1904. — 19 janvier 1905.)

Objet du brevet. — Traitement des α_1-amido-β_1-halogénoanthraquinones ou des β_1-amido-α_1-halogénoanthraquinones avec les sels métalliques au sein d'un dissolvant et en présence d'agents faiblement alcalins.

Description. — *Exemple :* On chauffe à 190-200°, pendant 2 heures, un mélange de 10 parties d'α_1-amido-β_1-bromoanthraquinone, 200 parties de nitrobenzène, 1 partie de chlorure de cuivre et 5 parties de carbonate de soude anhydre. Le colorant est séparé par filtration : il forme des cristaux bleus presqu'insolubles dans l'acide acétique, traité par les réducteurs en solution alcaline, il donne des cuves d'où le coton est teint en nuances bleues.

Avec l'$\alpha_1\beta_2$-dibromo-β_1-amidoanthraquinone, la réaction est la suivante :

2 ([anthraquinone : CO, CO, — Br, — AzH^2, Br]) = 2 HBr + [Br —, CO, CO, AzH —, — AzH, CO, CO, — Br]

et le produit obtenu teint le coton en cuve en bleu verdâtre.

Remarque. — D'après leurs propriétés, ces colorants se rapprochent de l'indanthrène, ils possèdent d'ailleurs une constitution analogue.

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 8282. — 11 avril 1904. — 9 février 1905.)

Objet du brevet. — Préparation de 1,2,5-trioxyanthraquinone par oxydation de l'alizarine au moyen d'acide sulfurique fumant en présence d'acide borique.

Description. — La trioxyanthraquinone dont il s'agit a la constitution suivante :

Pour la préparer, on dissout 12 parties d'acide borique séché à 100° dans 1 000 parties d'acide sulfurique fumant (à 80 % SO^3) et 80 parties d'alizarine sèche sont introduits à la température de 30-35°. On agite pendant 18 à 36 heures jusqu'à ce qu'un essai, saponifié et dissous dans l'acide sulfurique, donne une solution violette. La masse est diluée dans l'acide sulfurique à 60° Bé en refroidissant et le mélange est versé dans l'eau. Le précipité brun rouge est dissous dans la soude et le colorant reprécipité par l'acide chlorhydrique. Il teint le coton mordancé à l'alumine en rouge bleuâtre très pur et sur mordant de chrome en violet bleu.

OH CO — OH CO OH

Préparation de nouveaux colorants de la série de l'anthracène, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 14970. — 4 juillet 1904. — 4 mai 1905.)

Objet du brevet. — Condensation de l'orthoamidophénol ou d'un dérivé halogéné ou d'un homologue avec un dérivé de l'alizarine contenant un hydroxyle ou un groupe amidé dans la position 4.

Description. — Dans le brevet allemand 141575, on a décrit des oxazines de la série anthracénique en oxydant les 1-arylido-2-oxyanthraquinones

AzH. C^6H^5 CO — OH CO $= H^2 +$ AzH CO — O — CO

Ces oxazines ne peuvent pas être obtenues comme dans la série benzénique en condensant, par exemple, l'alizarine avec l'o-amidophénol. Cependant, si au lieu d'employer l'alizarine, on condense un dérivé substitué en 4 par OH ou AzH^2, la condensation se fait. Elle peut même être obtenue avec les orthodiamines en donnant des dihydroparadiazines.

Ces colorants répondent aux formules générales

AzH CO — O — CO R et AzH CO — AzH — CO R

Exemple. — 18 kilogrammes de purpurine sont chauffés sous pression avec 8 kilogrammes d'orthoamidophénol, 13 kilogrammes d'acide borique et 60 litres d'alcool à 140°. Après refroidissement, le contenu est filtré et le précipité est mis à digérer avec de la pyridine. L'oxazine, qui est insoluble, peut être cristallisée dans la pyridine ; par sulfonation, elle est transformée en un colorant teignant la laine en nuances violet bleu.

Perfectionnements dans la préparation de colorants violets de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 16538. — 26 juillet 1904. — 11 mai 1905.)

Objet du brevet. — Colorants renfermant le groupement dit *benzanthrone*, obtenus en condensant les dérivés anthracéniques avec la glycérine et les traitant ensuite par les alcalis.

Description. — Les dérivés de l'anthraquinone qui peuvent servir à cette préparation sont ceux qui renferment un groupe amidé en position β, les anthranols, les oxanthranols, l'anthracène. La condensation s'opère simplement en chauffant ces produits avec la glycérine, puis en versant dans l'eau. Les auteurs considèrent tous ces produits comme se rattachant à un groupement spécial : appelé *benzanthrone*.

Exemple. — On dissout 18 parties de β-amidoanthraquinone dans 240 parties d'acide sulfurique et on ajoute en agitant 38 parties de glace, puis 16 parties de glycérine. On chauffe le tout à environ 155°, la masse devient jaune ; en versant dans la glace, le produit se sépare en flocons jaunes qui sont séparés. Ce produit de condensation se dissout dans les alcalis en violet, mais il ne peut pas être employé directement, il faut le réduire par l'hydrosulfite, par exemple ; le leucodérivé est soluble et teint le coton en nuances solides.

L'anthranol, chauffé avec la glycérine dans les mêmes conditions, donne un produit de condensation insoluble dans les alcalis dilués. Ces produits semblent être des mélanges.

CO

INDIGO

Perfectionnements dans la préparation d'indigo, par L. Lilienfeld, à Vienne (Autriche). — (Br. anglais 10925. — 12 mai 1904. — 11 mai 1905.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les glycines aromatiques ou leurs homologues ou leurs dérivés avec les alcalis caustiques en présence ou non d'agents de condensation et en faisant passer dans le produit un courant d'ammoniac ou d'un autre gaz inerte et dans le vide.

Description. — Exemple : On chauffe à 220-235° un mélange intime de 15 parties de potasse ou 10,7 p. de soude fondue, 4,5 p d'oxyde de calcium, ou 12 parties de baryte et 3 parties du sel de potassium de la phénylglycine. On prolonge la durée pendant 2 heures et on fait passer un courant d'hydrogène jusqu'à ce que la quantité d'indoxyle n'augmente plus. On peut aussi opérer dans le vide.

Perfectionnements dans la préparation d'indoxyle ou de ses homologues, par la Fabrique de produits chimiques, de Bâle. — (Br. anglais 15223. — 7 juillet 1904. — 27 avril 1905.)

Objet du brevet. — Fusion des sels alcalins de la phénylglycine ou de ses dérivés avec un mélange d'alcali, de sodium métallique et d'alcool.

Description. — Quand on chauffe les sels de phénylglycine avec des alcalis, il se forme peu d'indoxyle et, par suite, peu d'indigo ; le rendement se trouve augmenté lorsqu'on ajoute des métaux alcalins, tels que du sodium. Mais si l'on n'ajoute que peu de sodium, le rendement n'est que peu amélioré, et quand on ajoute beaucoup, le rendement augmente en même temps que le sodium provoque une décomposition, de sorte que le rendement maximum est de 70 % d'indigo. On arrive à avoir une transformation en indoxyle plus complète en ajoutant de l'alcool à la masse.

COLORANTS SULFURÉS

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés bleus, par la United Alkali C°, à Liverpool. — (Br. anglais 7040. — 23 mars 1904. — 26 janvier 1905.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre du produit obtenu en fondant une molécule de chlorhydrate de p-amidophénol et 2 molécules de paraamidophénol.

Exemple. — On chauffe à 180°, dans un appareil muni d'un agitateur, 145 parties de chlorhydrate de p-amidophénol et 218 parties de p-amidophénol. Quand la réaction est terminée, ce qui est indiqué par le fait qu'un échantillon se dissout dans les alcalis en bleu, on ajoute 240 parties de soufre par petites portions. Il se dégage de l'acide sulfhydrique et quand ce dégagement cesse, on chauffe à 220° jusqu'à dessiccation. Il teint le coton en bleu pur.

Perfectionnements dans la préparation de colorants bleu noir à noir sulfurés, par la United Alkali C°, à Liverpool. — (Br. anglais 7041. — 23 mars 1904. — 26 janvier 1905.)

Objet du brevet — Chauffage de l'acide sulfurique avec le p-amidophénol et l'eau, puis addition de soufre et de soude caustique.

Description — Exemple : On chauffe, dans un vase muni d'un agitateur, 180 parties d'acide sulfanilique, 110 parties de p-amidophénol et 50 parties d'eau jusqu'à dessiccation. On élève à 140° et on ajoute 50 parties de soufre par petites portions ; après 2 heures, on verse 200 parties de soude à 28° Bé et on chauffe jusqu'à ce que le produit soit sec. Le colorant teint en nuances bleu à bleu noir.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés verts, par la United Alkali C°, à Liverpool. — (Br. anglais 7042. — 23 mars 1904. — 25 janvier 1905.)

Objet du brevet. — Traitement du chlorhydrate de p-amidophénol par le soufre et addition subséquente d'alcali.

Exemple. — On chauffe ensemble 60 parties de chlorhydrate de p-amidophénol et 120 parties de soufre à la température de 160°. On maintient cette température pendant 3 heures, puis on ajoute 25 parties de soude caustique à 28° et on élève la température à 210° pendant 4 heures. On peut utiliser le produit tel quel ou bien on peut le dissoudre dans 2 000 parties d'eau et acidifier pour précipiter le colorant.

Perfectionnements dans les appareils pour régénérer les colorants sulfurés des bains de teinture, par Jean Schmitt, à Paris. — (Br. anglais 11317. — 17 mai 1904. — 9 février 1905.)

Objet du brevet. — Ce brevet est relatif à une disposition spéciale de bacs permettant de recueillir les colorants sulfurés que l'on précipite des bains de teinture résiduels.

Perfectionnements dans la préparation de colorants verts sulfurés, par Sandoz, de Bâle. — (Br. anglais 11863. — 24 mai 1904. — 6 avril 1905.)

Objet du brevet. — Traitement des alphyl-1-paraoxyalphyl-4-naphtylènediaminesulfoniques ou des indophénols correspondants par les polysulfures alcalins.

Description. — Dans le brevet 18533 de 1900, les auteurs ont décrit la préparation de colorants sulfurés bleus dérivés de l'acide p-oxyphényl-4,1-nitronaphtylaminesulfonique. Il se forme en même temps toujours un peu d'un colorant noir verdâtre. Il en est de même de l'acide paraoxyphényl-1,4 naphtylènediaminesulfonique ; pour éviter la condensation ultérieure du groupe amidé, les auteurs ont essayé de bloquer ce groupe en y substituant un groupement alphylé et ils ont trouvé ce fait surprenant que les acides de formule générale :

AzH. R
(noyau naphtalénique, SO^3H)
AzH — R — OH (para)

fournissent des colorants verts au lieu des bleus cherchés. De plus, si l'action des polysulfures se fait en

présence de cuivre ou de sels de cuivre, on obtient des verts jaunâtres très brillants. Les naphtylènediamines les plus aptes à fournir cette réaction sont les leucodérivés des indophénols obtenus par oxydation simultanée des acides phényl ou tolyl-1-naphtylamine-6,7 ou 8-sulfonique avec le p-amidophénol ou le chloro-p-amidophénol.

Exemple. — 40 kilogrammes d'acide p-tolyl-1-p-oxyphényl-4-naphtylènediaminesulfonique sont introduits dans une solution de 40 kilogrammes de soufre, 100 kilogrammes de sulfure de sodium et 100 litres d'eau. La solution est concentrée jusqu'à ce que son point d'ébullition soit de 120° et on maintient, à l'aide d'un réfrigérant, pendant 20 heures.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 3083. — 14 février 1905. — 25 mai 1905.)

Objet du brevet. — Traitement par le soufre et les sulfures alcalins des para-paraamidohydroxydiarylamines.

Description. — On introduit 27,6 p. de paraparaphénylamidohydroxydiphénylamine dans une solution de 4 parties de soude caustique dans 10 parties d'eau dans un vase ouvert et chauffe. Dès que l'excès d'eau a été évaporé, on ajoute 20,5 p. de soufre et on chauffe à 135°. La réaction se déclare et est accusée par un boursouflement. On chauffe à 155°, le produit est ensuite mis dans une étuve pendant 4 heures à 165°, puis pendant 2 à 3 heures à 175°. Il est ensuite pulvérisé et mélangé à 7 1/7 p. de soufre et on chauffe à 180-185° pendant 2 heures ; le tout est ensuite dissous dans une solution de 75 parties de sulfure de sodium dans beaucoup d'eau chaude et on filtre. La solution, chauffée à 60°, est oxydée par un courant d'air qui précipite le colorant ; il teint le coton en nuances devenant bleu pur à l'air.

Préparation de colorants sulfurés violets, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 16269. — 22 juillet 1904. — 25 mai 1905.)

Objet du brevet. — Traitement de la safraninone par le soufre à 190°.

Exemple. — 10 parties de safraninone finement pulvérisée sont introduits dans 30 parties de soufre fondu à 115-120° La température est élevée progressivement à 190-200° et maintenue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique. Après refroidissement, le colorant est pulvérisé et dissous dans le sulfure de sodium. Il peut être employé directement à la teinture et teint le coton en bleu devenant plus intense par traitement aux sels de cuivre.

COLORANTS DIVERS

Préparation de nouveaux colorants du groupe des cyanines, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 9456. — 25 avril 1904. — 23 février 1905.)

Objet du brevet. — Traitement d'un iodoalkylate de β-naphtoquinaldine et d'un iodoalkylate de quinaldine par les alcalis en solution alcoolique.

Description. — Il est intéressant de noter que les α-naphtoquinaldines ne sont pas capables de fournir des cyanines que, de plus, les naphtoquinaldines ne réagissent pas avec les naphtoquinoléines, mais que les α et les β-naphtoquinoléines donnent des cyanines lorsqu'on les traite par les alkylhaloïdes des quinaldines ou les méta ou paraquinaldines. Ces colorants rendent la plaque photographique plus sensible au rouge.

Exemple I. — On dissout dans 160 parties d'alcool éthylique 7 parties d'iodoéthylate de β-naphtoquinaldine et 11,8 p. d'éthyliodure de quinoléine et on fait bouillir avec une solution alcoolique renfermant 2 parties de potasse. Quand la solution a bouilli pendant environ un quart d'heure, la réaction est complète et le colorant se sépare en cristaux verts brillants.

Perfectionnements dans la production de composés servant à la préparation de matières colorantes, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 9675. — 27 avril 1904. — 23 mars 1905.)

Objet du brevet. — Préparation d'orthochloroparacrésol en chauffant le dérivé diazoïque de l'orthochloro-p-toluidine avec de l'eau ; la préparation de 3.4-dichlorophénol en chauffant avec l'eau le dérivé diazoïque de la 3,4-dichloroaniline ; préparation de dichloro et dibromofluorane en condensant l'anhydride phtalique ou un dérivé halogéné avec un phénol halogéné dans lequel la position ortho par rapport groupe hydroxyle est occupée par de l'hydrogène.

Description. — Ce brevet est relatif à une production plus économique de chlorure de fluorescéine ou dichlorofluorane. La seule méthode employée jusqu'ici consiste à traiter la fluorescéine par le pentachlorure de phosphore ; on arrive plus facilement au but en condensant l'anhydride phtalique avec le métachlorophénol. On peut aussi condenser les anhydrides chloro ou bromophtaliques avec un phénol halogéné, tel que l'orthochloroparacrésol et le 3,4-dichlorophénol.

Exemple. — On met en suspension 190,5 p. de sulfate d'orthochloroparatoluidine dans 1 200 parties d'acide sulfurique à 25 °/₀ d'H^2SO^4 et on ajoute une solution concentrée de 70 parties de nitrite de soude. On distille dans un courant de vapeur d'eau, le chlorocrésol est entraîné et est purifié. Il cristallise en aiguilles incolores.

Sa condensation s'effectue en chauffant parties égales d'orthochloro-p-crésol (CH^3. Cl. AzH^2. 1,2,4) avec du chlorure de zinc à 185-190° pendant 8 heures. Quand le produit est sec, on le pulvérise et traite par de la soude caustique au bain-marie. Le diméthyldichlorofluorane reste insoluble, on le purifie par recristallisation. La constitution découle de sa préparation.

$$C^6H^4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle O + 2\left(C^6H^3(OH)(Cl)(CH^3)\right) = C^6H^4\left\langle{}^{C}_{CO}\right\rangle O \;[C^6H^2(CH^3)(Cl)-O-C^6H^2(Cl)(CH^3)] + 2\,H^2O$$

Préparation de nouveaux colorants de la classe des oxazines, par L. Durand et Huguenin, à Bâle. — (Br. anglais 3497. — 20 février 1904. — 30 mars 1905.)

Objet du brevet. — Traitement des oxazines, plus spécialement les gallocyanines, par l'aldéhyde formique.

Description. — La formaldéhyde se combine aux oxazines dans différentes conditions et peut donner des combinaisons variées suivant les proportions. Les produits ainsi obtenus, lorsqu'on les chauffe, surtout en présence d'acides, sont transformés en autres colorants de teinte différente. On peut, de même, traiter les leucogallocyanines.

Préparation d'indophénols, par l'Aktiengesellchaft, de Berlin. — (Br. 15935. — 18 juillet 1904. — 18 mai 1905.)

Objet du brevet. — Condensation des nitrosophénols avec les amines aromatiques en prérence d'acide chlorhydrique concentré.

Les indophénols peuvent être obtenus en condensant les nitrosophénols avec les amines en présence d'acide sulfurique à 70 %. On peut aussi remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique concentré en présence d'un agent de condensation ou sans agent de condensation.

Cette formation d'indophénols est très inattendue, car d'après les indications de la littérature chimique, les indophénols sont décomposés par les acides.

Exemple. — 200 parties d'acide chlorhydrique à 37 % sont mélangées avec 15 parties de chlorure de zinc et 14,5 p. de chlorhydrate d'orthotoluidine ; la masse est refroidie à 10° et on y ajoute 12,3 p. de nitrosophénol. La couleur de la solution d'abord verte devient rouge, violette, puis bleue ; on verse dans l'eau et le produit est séparé à l'état de poudre fine.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de la série naphtalénique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 9547. — 5 mai 1905. — 25 mai 1905.)

Objet du brevet. — Traitement de la naphtazarine en solution aqueuse par 2 molécules de soude caustique.

Description. — Lorsqu'on chauffe 1 molécule de naphtazarine avec 2 molécules de soude caustique ou un excès et, de préférence, en faisant passer un courant d'air dans la solution ; la couleur de bleu passe graduellement au rouge fuchsine et renferme alors une nouvelle matière colorante qu'une addition d'acide précipite.

Exemple. — On fait bouillir 10 parties d'une pâte de naphtazarine à 50 %, 500 parties d'eau et 20 parties d'une solution de soude caustique à 24 % NaOH en faisant passer un courant d'air jusqu'à coloration rouge, ce qui nécessite environ 3 à 4 heures. On précipite par H^2SO^4, filtre et lave. Le nouveau produit teint la laine en bain acétique en orangé rouge qui, par un traitement au bichromate, devient noir rougeâtre. Quand on l'imprime sur mordant de chrome sur coton, on obtient un noir très intense.

C. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

PRODUITS AZOÏQUES

Matière colorante azoïque bleu noir. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 792032. — 12 janvier. — 13 juin 1905.)

On combine le diazo dérivé de la mononitroacétylparaphénylènediamine avec l'acide 1,8-dioxynaphtalène-3,6-disulfonique, on détache ensuite le groupe acétyle par saponification. La matière colorante obtenue est soluble dans l'eau avec une coloration bleu violet ; elle se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration bleu noir qui passe au rouge par addition de glace. Elle donne directement sur laine des teintes bleu noir. Réduite par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, elle donne du triamidobenzène et de l'acide 1,8-dioxy-2-amidonaphtalène-3,6-disulfonique.

Matière colorante azoïque noire. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 792033. — 12 janvier. — 13 juin 1905.)

On combine en solution acide le diazodérivé de la mononitroacétylparaphénylènediamine avec l'acide 1,8-amidonaphtol-3,6-disulfonique et on détache le groupe acétyle par saponification. Le sel de sodium de la matière colorante ainsi obtenue est soluble dans l'eau avec une coloration bleu violet. Il se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration bleu noir qui passe au rouge par addition de

glace. Il donne directement sur laine des teintes bleu noir. Par réduction au moyen du chlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, il donne du triamidobenzène et de l'acide 1,2-diamido-8-naphtol-3,6-disulfonique.

Matière colorante azoïque. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 792034. — 23 novembre 1904. — 13 juin 1905.)

On combine en solution alcaline le diazodérivé de la mononitroacétylparaphénylènediamine avec l'acide 1,8-amidonaphtol-3,6-disulfonique, puis on détache par saponification le groupe acétyle. La matière colorante obtenue est soluble dans l'eau avec une coloration bleu violet et dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration bleu noir qui passe au rouge par addition de glace. Elle donne directement sur laine des teintes bleu noir verdâtre. Réduite par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, elle donne du triamidobenzène et de l'acide 1,7-diamido-8-naphtol-3,6-disulfonique.

Matières colorantes azoïques orangées. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. américain 787767. — 15 novembre 1904. — 18 avril 1905.)

On combine le diazo de l'acide 3,4-dichloroanilinesulfonique avec le β-naphtol. Ces matières colorantes sont solubles dans l'eau. La laque baryum-aluminium possède une couleur orangé rouge. Par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'amidonaphtol et de l'acide 3,4-dichloroanilinesulfonique.

Matière colorante azoïque bleu rouge. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 787768. — 16 novembre 1904 — 18 avril 1905.)

On combine le diazo de l'acide 3,4-dichloroaniline avec l'acide β-naphtoldisulfonique R. Cette matière colorante est soluble dans l'eau, sa laque aluminium-baryum possède une coloration bleu rouge. Par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, elle donne de la 3,4-dichloroaniline et de l'acide amidonaphtoldisulfonique.

Matière colorante azoïque. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. américain 789096. — 18 février. — 2 mai 1905.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant à l'acide 2-naphtol-3,6-disulfonique la parachloraniline diazotée. C'est une poudre brun rouge facilement soluble dans l'eau chaude. Le sel de baryum est à peu près insoluble dans l'eau. Par réduction à l'étain et l'acide chlorhydrique, elle fournit de la parachloraniline et de l'acide amidonaphtoldisulfonique.

Matière colorante azoïque pour laques. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 792421. — 20 février. — 13 juin 1905.)

On combine le diazodérivé de la nitroxylidine ($AzH^2.AzO^2.CH^3CH^3 = 1,3,4,6$) avec l'acide 2-naphtol-3-6-disulfonique. Cette matière colorante est soluble dans l'eau chaude ; elle forme un sel de baryum insoluble et réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit le 4,6-diamidométaxylène et l'acide amidonaphtoldisulfonique.

Matière colorante azoïque rougeâtre. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 792600. — 18 février. — 20 juin 1905.)

On combine le diazodérivé de l'orthotoluidine à l'acide métamidophényl-1,2-naphtimidazol-5-oxy-7-sulfonique. Sous la forme du sel de sodium, cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre rouge soluble dans l'eau avec une coloration rouge et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge bleuâtre, par réduction au moyen du chlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, elle fournit de l'orthotoluidine et de l'acide métamidophényl-1,2-naphtimidazol-5-oxy-6-amido-7-sulfonique.

Le dérivé diazoïque de cette matière colorante combiné à l'acide 2-naphtol-3,6-disulfonique donne une nouvelle matière colorante rouge qui teint directement le coton. Diazotée sur fibres et traitée par le β-naphtol, les teintes deviennent alors rouge pur et sont très résistantes à la lumière et au lavage.

ANTHRACÈNE

Dérivé de l'anthracène. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. 787859. — 7 janvier. — 18 avril 1905.)

Ce nouveau dérivé appelé benzanthrone est obtenu en condensant en présence d'acide sulfurique l'oxanthranol avec la glycérine. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution orangé rouge fluorescente. Il est insoluble dans l'eau. Fondu avec de la soude caustique, il donne une matière colorante bleue qui forme, avec les hydrosulfites alcalins, des solutions fonctionnant comme les cuves d'indigo permettant de teindre directement les fibres végétales.

Matière colorante dérivée de l'alizarine. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 790079. — 24 février. — 16 mai 1905.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant par la formaldéhyde le bleu d'alizarine en solution acide. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun rouge et dans l'ammoniaque ou la soude caustique avec une coloration verte. Elle donne avec les bisulfites alcalins des composés solubles dans l'eau, qui imprimés sur coton avec de l'acétate de chrome, fournissent des teintes unies variant du gris au noir.

Matière colorante anthracénique brune BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 791869. — 8 décembre 1904. — 6 juin 1905.)

Cette matière colorante peut être obtenue au moyen de la 1,5-diamidoanthraquinone et de la formaldéhyde. C'est une poudre noire presque insoluble dans l'eau. Elle se dissout dans les alcalis caustiques

et l'hydrosulfite de sodium avec une coloration brun rouge. Elle donne sur coton des teintes brun rouge qui passent au bleu par exposition à l'air.

Matières colorantes anthracéniques. Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. américain 793559. — 22 avril. — 27 juin 1905.)
Ces matières colorantes appelées hydroxybenzanthrones peuvent être obtenues en condensant l'alizarine avec la glycérine en présence d'acide sulfurique. Elles donnent sur les fibres mordancées à l'alumine des teintes jaune brun. Elles se dissolvent dans l'acide sulfurique en donnant des solutions jaune rougeâtre avec fluorescence vert brun. Elles se dissolvent dans la soude caustique diluée en donnant des solutions jaune brun avec fluorescence verte.

INDIGO

Production de composés indoxyliques. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 772775. — 12 avril. — 12 octobre 1904.)
On chauffe de l'hydroxyéthylaniline dans de la potasse caustique fondue et en présence de chaux vive.

Impression au moyen d'orthonitrophényllactocétone. Société chimique des usines du Rhône, à Lyon. — (Br. américain 772560. — 16 juin 1902. — 18 octobre 1904.)
On se sert d'un mélange renfermant de l'orthonitrophényllactocétone, un composé carboxylique sulfoné soluble et tel que le sel ammoniacal de l'acide sulforicinoléique et un épaississant.

Procédé d'obtention d'indoxyle. Fabriques de produits chimiques, de Bâle. — (Br. américain 776884. — 5 octobre. — 6 décembre 1904.)
On obtient de l'indoxyle, ses homologues et ses dérivés, en chauffant les sels alcalins des arylglycines ou de leurs dérivés avec un alcali et un métal alcalin ; on porte le mélange à la température nécessaire à la formation d'indoxyle. Lorsque la plus grande partie du métal a réagi, on ajoute de l'aniline et on continue à chauffer jusqu'à ce que la formation des substances leucoindigotiques soit complète.

Procédé de production d'indoxyle acétylé. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 778725. — 4 juin 1901. — 27 décembre 1904.)
En provoquant une légère réaction entre l'indoxyle et l'anhydride acétique, on obtient un monoacétindoxyle qui peut être séparé à l'état cristallisé. Il fond de 125 à 126° C., est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans la soude caustique froide, diluée et exempte d'oxygène. Il ne donne pas de réaction avec le chlorure ferrique. Un traitement par l'air en présence de soude caustique chaude donne lieu à la formation d'indigo.

COLORANTS SULFURÉS

Matière colorante sulfurée violette. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 779860. — 22 décembre 1903. — 10 janvier 1905.)
Cette matière colorante qui renferme du soufre peut être obtenue au moyen du dichloroindophénol, elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue ; en dissolution dans le sulfure de sodium, elle donne sur coton non mordancé des teintes gris verdâtre ou bleuâtre qui passent au violet par exposition à l'air.

Matière colorante sulfurée orange. Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 782905. — 30 novembre 1904. — 21 février 1905.)
On chauffe avec du soufre un mélange de diformylparaphénylènediamine et de métatoluylènediamine.
Pulvérisée, cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre jaune insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle se dissout dans une solution de sulfure de sodium avec une coloration brun jaune et donne sur coton des teintes jaune orange résistant très bien au lavage et à la lumière.

Matière colorante sulfurée. K. Œhler Anilin und Anilinfarben Fabrik, Offenbach-s/M. — (Br. américain 785675. — 1er décembre 1904. — 21 mars 1905.)
On chauffe avec du soufre et à une température élevée un mélange de benzidine et de matières colorantes azoïques résultant de la combinaison de diazos dérivés d'amines aromatiques facilement volatiles et de monoacétyltoluylènediamine (CH^3 : AzH^2 : AzH. $COCH^3$-1,2,4). On traite ensuite par un alcali caustique. La poudre brun rouge qu'on obtient ainsi est insoluble dans l'alcool et les carbonates alcalins dilués, elle est soluble dans les sulfures alcalins avec une coloration jaune brun et donne sur coton des teintes jaune orange.

Matière colorante sulfurée bleue. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 790167. — 21 février. — 16 mai 1905.)
On chauffe avec du soufre un sel alcalin de la paraphénylamidoparahydroxydiphénylamine. La matière colorante ainsi obtenue se dissout difficilement à froid dans les solutions de sulfure de sodium, mais plus facilement à chaud en donnant une solution jaune pâle, sans passer par la solution intermédiaire bleue, de laquelle les fibres végétales absorbent un leucodérivé qui devient bleu par exposition à l'air.

Matières colorantes sulfurées vertes. Fabriques de produits chimiques, de Bâle. — (Br. américain 776887. — 8 septembre. — 6 décembre 1904.)
Ces matières colorantes sont obtenues en chauffant avec des sulfures alcalins et en présence de cuivre ou de sels de cuivre les acides sulfonés de la aryl-1-paraoxyparyl-4-naphtylènediamine. Elles se

dissolvent dans l'eau avec une coloration variant du vert bleu au vert jaune et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu d'acier.

Matières colorantes sulfurées bleues. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 777323. — 24 octobre 1902. — 13 décembre 1904.)

Ces matières colorantes peuvent être obtenues en traitant un violet de méthylène par le chlorure de soufre et soumettant le produit de la réaction à l'action du soufre et des sulfures alcalins. Elles donnent directement sur coton non mordancé des teintes qui varient du bleu au violet. Elles sont à peu près insolubles dans le chloroforme et l'acide chlorhydrique concentré avec lesquels elles forment cependant des solutions bleu et bleu violacé.

Matières colorantes sulfurées bleues. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 778478. — 8 octobre. — 27 décembre 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en chauffant avec des polysulfures alcalins les indophénols ou dérivés de la phénylnaphtylamine obtenus en oxydant simultanément le monochloroolphanaphtol et une paradiamine de la série du benzène. Elles permettent d'obtenir sur le coton non mordancé des teintes variant du violet au bleu vert. Celle qui est obtenue au moyen de la diméthylparaphénylènediamine se présente sous la forme d'une poudre bleue foncée insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool avec une coloration bleue, se dissolvant bien dans l'eau additionnée de sulfure de sodium et donne au coton des teintes indigo vert solides.

Matière colorante sulfurée violette. Farbwerke, à Hœchst. — (Br. américain 778713. — 30 juillet. — 27 décembre 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant un mélange de safraninon et de soufre. Elle se présente à l'état sec sous forme d'une poudre violet noir insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violet noir et dans les sulfures alcalins avec une coloration violet rouge.

TRIPHÉNYLMÉTHANE

Rhodamines basiques rouges. Usines chimiques, de Bâle. — (Br. américain 759657. — 19 février. — 10 mai 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en chauffant des rhodamines basiques avec des dérivés halogénés d'acides gras. La matière colorante dérivée de la diméthyl-méthyl rhodamine disymétrique de la chloracétamide se présente à l'état sec sous la forme d'une poudre rouge verdâtre facilement soluble dans l'eau en donnant une solution rouge légèrement fluorescente. Elle teint en rouge le coton, la soie et la laine. Chauffée avec de la soude caustique elle dégage de l'ammoniac.

Matière colorante composée. Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. américain 778175. — 14 juin. — 20 décembre 1904.)

Ce mélange est constitué par un acide sulfoné de la rosaniline et un orthohydroxyazo-β-naphtol. Le violet 4 BN et le noir palatin sont mentionnés comme constituants.

MATIÈRES COLORANTES DIVERSES ET PRODUITS CHIMIQUES POUR MATIÈRES COLORANTES

Matière colorante dérivée d'un glucoside. F. J. Oakes, à New-York. — (Br. américain 759008. — 29 juin 1903. — 3 mai 1904.

Cette matière colorante est obtenue en extrayant les glucosides des matières végétales au moyen d'une solution renfermant du gaz carbonique. Le bois de campêche traité de cette façon fournit un carbonate d'hématoxyline, à l'état sec il se présente sous la forme d'une substance cristalline brun rouge à réaction neutre, soluble dans l'eau à la température ordinaire. Elle est très stable à tous les degrés de dilution. En bain alcalin elle ne peut réduire les oxydes métalliques. L'air atmosphérique la transforme en carbonate d'hématéine.

Impression au moyen de l'indanthrène. Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. américain 772237. — 16 janvier 1902. — 11 octobre 1904.)

Les fibres végétales peuvent être imprimées au moyen d'un mélange d'indanthrène, de sels d'étain et d'un épaississant, on passe ensuite dans un bain renfermant de la soude caustique. Les fibres ainsi traitées ont une teinte bleue qui tourne en vert ou en jaune par l'acide nitrique, l'acide chromique ou les permanganates acidifiés. Un traitement à l'hydrosulfite de soude ramène la couleur en bleu.

Procédé d'obtention de monochloro-α-naphtol. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 778477. — 5 octobre. — 27 décembre 1904.)

On traite par les hypochlorites les sels alcalins de l'α-naphtol et on acidule le produit de la réaction. On obtint ainsi après purification des cristaux prismatiques blancs fondant à 64-65° C. ayant une odeur piquante caractéristique et très facilement soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther.

Procédé d'obtention d'hydroxyalkylaniline. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 778772. — 15 septembre. — 27 décembre 1904.)

On obtient par exemple de l'hydroxyéthylaniline en chauffant de la glycolchlorhydrine avec de l'aniline en présence d'eau et d'acétate de sodium, ou d'une substance susceptible de neutraliser les acides minéraux.

Procédé de teinture. Heinrich Mann, à Munich. — (Br. américain 779228. — 18 octobre 1903. — 3 janvier 1905.)

On prépare un bain au moyen d'une amine dérivée du benzène, ajoutant un sel métallique coloré, du peroxyde d'hydrogène et assez de sel d'un acide organique pour saturer l'acide minéral formé.

Teinture de la soie. J. WEIDMANN, à Paterson, N.-Y. — (Br. américain 780924. — 7 janvier 1904. — 24 janvier 1905.)

La soie est chargée à l'étain, puis soumise successivement aux bains suivants : bain acidulé, ferrugineux pour noir, ferrugineux additionné de gambier et enfin bain de teinture pour noir bleu.

Production électrolytique de noir d'aniline. A. S. HAMAGE, à Détroit, Mich. — (Br. américain 787221. — 31 janvier. — 11 avril 1905.)

On électrolyse un sel métallique avec une anode insoluble, on recueille un produit à la cathode tandis qu'on oxyde à l'anode un sel d'aniline en formant du noir d'aniline que l'on sépare.

Matières colorantes noires. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. américain 787824. — 29 avril 1904. — 18 avril 1905.)

La naphtazarine est combinée à l'acide sulfoné d'une amine aromatique, l'acide métanilique par exemple.

Nouvelle substance pour décharges. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. américain 793610. — 4 avril. — 27 juin 1905.)

Ce composé, combinaison d'aldéhyde formique et de sulfoxylate de sodium, cristallise très facilement et fond à une température de 64° C. Il est facilement soluble dans l'eau, dans l'alcool méthylique absolu chaud et ne renferme pas de combinaison bisulfite-formaldéhyde. Il réduit le carmin d'indigo à chaud, ce pouvoir n'est pas augmenté par addition de poussières de zinc et d'acide acétique. Titré à l'iode en solution neutre, il absorbe plus de 3 atomes d'iode pour chaque atome de soufre présent.

D. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. WAHL

AZOÏQUES

Procédé d'obtention des colorants jaunes disazoïques pour laine, par les FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDRICH BAYER, à Elberfeld. — (D. R. P. 160674. — 10 mai 1904.)

Le procédé consiste à copuler les combinaisons tétrazoïques des acides benzidine ou tolidine m-disulfonés avec 2 molécules de méthylkétol (α-méthylindol) ou avec 1 molécule du corps précédent et 1 molécule de 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone.

Les colorants monoazoïques des acides diazosulfos et du méthylkétol sont décrits dans le D. R. P. 141354. Les nouveaux colorants possèdent une propriété technique importante, par teinture directe, d'un tissu de laine blanche ou de coton blanc, ils sont recouverts comme une sorte de foulage.

Procédé d'obtention de colorants jaunes disazoïques pour laine, par les FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDRICH BAYER, à Elberfeld. — (D. R. P. 160675. — 10 mai 1904.)

Le procédé consiste à copuler des combinaisons tétrazoïques des acides benzidine ou tolidinesulfonées avec 2 molécules de 1-phényl-3-méthylpyrazolone.

Ces colorants se distinguent par ce fait que la teinture directe de la laine blanche et du coton blanc donne comme un foulage.

Procédé de préparation de colorants azoïques tirés des acides amidoanthraquinonesulfoniques, par FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDRICH BAYER. — (D. R. P. 161151. — 30 mai 1903.)

Le procédé consiste à copuler les acides amidoanthraquinonesulfoniques diazotés avec les acides naphtolsulfoniques diazotés avec les acides naphtolsulfoniques.

Ces nouveaux colorants azoïques se distinguent par ce fait que leur précipitation avec les agents devant donner les laques produit des laques brillantes et belles dont les nuances varient du rouge jaune au rouge bleuté.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques, par KALLE AKTIENGESELLSCHAFT, à Biebrich-s/Rhin. — (D. R. P. 161720. — 29 novembre 1903.)

On laisse agir sur le colorant ci-contre :

$Az = Az.C^6H^4AzH^2$

SO^3H — (naphtalène) — AzH^2

OH

en présence d'alcalis le produit intermédiaire ayant la composition :

$$R.Az = Az.C^6H^4Az = Az$$

où R est un reste de phénol, amine ou diamine.

Il se forme un triazoïque que l'on peut employer comme colorant substantif pour coton. Il développe sur le tissu, avec le β-naphtol, de très belles nuances bleues claires.

Procédé d'obtention d'un colorant rouge monoazoïque, particulièrement appropriée à la formation de laques, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (D. R. P. 120788. — 17 juillet 1904.)

Le procédé consiste à combiner la combinaison diazoïque de l'aniline dichlorée (3,4) avec le β-naphtoldisulfoné (3,6).

Les laques obtenues avec ce colorant se distinguent par leur solubilité dans l'eau, leur belle nuance et leur résistance à la lumière.

Procédé de préparation de colorants monoazoïques particulièrement approprié à la formation de laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Certificat d'addition 161277 au brevet 156352. — 27 juillet 1904.)

Modification au procédé donné dans le brevet 156352 consistant à employer au lieu et place de la nitro-m-phénylènediamine ou de la nitro-m-toluylènediamine l'acide nitro-m-phénylènediaminesulfonique.

Les laques provenant des différentes combinaisons de l'acide nitro-m-phénylènediaminesulfonique avec les acides diazosulfoniques de la série du benzène ou du naphtalène surpassent en luminosité les laques décrites dans le brevet principal.

Procédé de préparation d'un colorant rouge monoazoïque particulièrement approprié à la préparation de laques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Certificat d'addition 160788 au D. R. P. 161922. — 20 septembre 1904.)

Modification au procédé décrit dans le brevet 160788 et consistant à remplacer la combinaison diazo de l'aniline dichlorée (3,4) par celle de l'aniline trichlorée (3,4,6).

Les laques possèdent des nuances légèrement rouge bleuté très voisine des ponceaux de xylidine et s'en distinguant par leur luminosité et leur insolubilité.

ANTARCÈNE

Procédé de préparation de colorants allant du bleu au vert de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer, à Elberfeld. — (D. R. P. 159129. — 13 mars 1903.)

Extension ultérieure du procédé, breveté sous le n° 107730, ayant trait à la préparation de colorants de la série de l'anthracène et consistant à condenser les dérivés halogénés (décrit dans le brevet anglais 22583, 1901) des alkylamidoanthraquinones secondaires ou leurs acides sulfonés avec des amines primaires aromatiques.

Les colorants (sous forme d'acides sulfonés) sont de nuance verte et présentent un meilleur pouvoir égalisant que les colorants non alkylés. Le procédé précédent se distingue de celui donné dans le brevet 139581, dans lequel on obtenait les mêmes colorants bleus à verts en partant des dialkylamidoanthraquinones halogénées et des monoamines aromatiques, par l'avantage qu'il offre d'éviter une séparation des groupes alkyls et de permettre une condensation meilleure et plus complète.

Procédé de préparation de colorants bruns de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (Certificat d'addition 190814 au D. R. P. 157685. — 17 juillet 1904.)

Modification du procédé breveté sous le n° 157685 et consistant à préparer des colorants bruns anthracéniques en fondant avec des alcalis caustiques les combinaisons avec la formaldéhyde des (1,5) et (1,8) diamidoanthraquinones, décrites dans le brevet 123745.

Les colorants forment des pâtes brun rouge qui, à sec, se transforment en une poudre noire assez insoluble dans les solvants usuels. Les réducteurs en présence des alcalis donnent une cuve brun rouge teignant directement les tissus végétaux. Les colorants possèdent, comme ceux du brevet principal, les mêmes propriétés que l'indanthrène et peuvent donc appartenir à la même classe de composés.

Procédé de préparation d'acides amidooxyanthraquinonesulfoniques, par les Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer, à Elberfeld. — (D. R. P. 161055. — 29 mars 1904.)

On traite les amidooxyanthraquinones, par exemple, les p alkylamidooxyanthraquinones, par un réactif sulfonant en présence d'acide borique.

Les acides obtenus par ce procédé se distinguent de ceux donnés par les p-amidooxyanthraquinones et un réactif sulfonant, en l'absence d'acide borique, par une modification de couleur produite lors de leur dissolution dans l'acide borique tandis que la solution sulfurique des acides sulfoniques homonucléiques obtenus en présence d'acide borique sont à peine modifiés.

COLORANTS SULFURÉS

Procédé de préparation d'un colorant sulfuré, par Kalle, à Biebrich-s/Rhin. — (Certificat d'addition 160790 au brevet 152373. — 12 avril 1904.)

Modification du procédé décrit dans le brevet 152373 consistant à remplacer la trioxyphénylrosinduline par le composé obtenu en suivant le procédé donné dans le brevet 160789, certificat d'addition au brevst 158077.

Le nouveau colorant teint le coton en tons plus purs et plus rouges qu'en suivant la méthode donnée dans le brevet principal.

Procédé de préparation d'un colorant sulfuré violet, par Kalle Aktiengesellschaft, à Biebrich-s/Rhin. — (Certificat d'addition 160816 au brevet 152373. — 15 avril 1904.)

On remplace la trioxyphénylrosinduline indiquée dans le brevet 152373 par le produit obtenu dans le brevet 160815, certificai d'addition au brevet 158077.

Le coton est teint en nuances notablement plus pures et plus bleues, paraissant mieux subir le savonnage.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Produit antitartrique et son procédé de fabrication, par Bonnetti, rep. par Josse. — (Br. 337796. — 16 décembre 1903. — 1er mars. — 25 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un antitartrique composé de borax, fécule et mélasse, etc.

Description. — Pour 100 kilogrammes d'antitartrique on prend 60 litres d'eau, on fait dissoudre 20 kilogrammes de borax, on colore avec 0,020 kil. de cochenille ou autre produit, puis on ajoute 0,200 kil. de mélasse, et 20 kilogrammes de fécule. On emploie environ 1 kilogramme de ce produit par mètre carré de chauffe ou par cheval-vapeur, et pas moins pour de l'eau de source, et 0,750 kil. pour de l'eau de rivière.

Fabrication d'une matière destinée au polissage, par Winderholtz, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 337715. — 14 décembre 1903. — 27 février. — 22 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une matière de polissage pouvant servir comme produit réfractaire, caractérisé par ce fait que l'on chauffe au four électrique, et dans un bain qui permet la formation de carbure de bore, un mélange d'une ou de plusieurs combinaisons boriques, ainsi que d'aluminium ou bien de terre de béryl avec du charbon ; le bain est constitué par des silicates ou des minerais de fer quartzeux.

Description. — Exemple : On chauffe de 2700 à 3100° C. pendant un temps variable, suivant l'importance de la charge, le mélange suivant : sable de quartz pur 15 parties, charbon pulvérisé, coke ou anthracite débarrassé des produits solubles 40 parties, alumine ou oxyde de béryl 5 parties, borate de calcium 20 parties, acide borique 5 parties, sel gemme 15 parties ; ou bien : 2° minerai de fer quartzeux sans phosphore ni soufre 18 parties, oxyde d'aluminium ou terre de béryl 5 parties, borate de calcium 16 parties, acide borique 5 parties, sel gemme 11 parties.

Composition de peinture, par Hall, rep. par Lavoix et Moséa. — (Br. 337723. — 14 décembre 1903. — 27 février. — 22 avril 1904.)

Objet du brevet. — Composition pour peinture constituée par un liant formé de colle forte ou caséine de préférence, 20 parties, ammoniaque 1 partie, eau 170 parties, aldéhyde formique 2 à 2,5 p., à laquelle on ajoute 100 parties ou 200 parties d'une base terreuse, telle que du blanc d'Espagne ou du talc préférablement, 2 parties de bioxalate de potassium, 25 parties d'huile végétale, 50 parties d'eau ; l'huile végétale employée est l'huile chinoise de Tong. Mais on peut employer l'huile de lin ou de coton.

Préparation de mastics de fer susceptibles de remplacer les mastics à la céruse ou au minium, par Picquet et Dubosc. — (Br. 337833. — 2 mars 1903. — 2 mars. — 29 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter un savon gras soluble par un sel de fer, et le produit est mélangé avec des oxydes ou autres corps susceptibles d'épaissir le mastic.

Procédé de fabrication directe de carbure de magnésium par l'emploi du carbone et des oxydes ainsi que des carbonates magnésiens, par Auziès et Scyoffer. — (Br. 337878. — 11 novembre 1903. — 3 mars. — 2 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre au four électrique, vers 3000°, du carbone et de l'oxyde, ou du carbonate de magnésium ou de la dolomie.

Procédé de fabrication de bases alcalino-terreuses, par Martin (Belg.), rep. par Casalonga. — (Br. 338059. — 26 octobre 1903. — 8 mars. — 7 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer un sulfure alcalino-terreux par un zincate correspondant.

Description. — Exemple : 30 parties de zinc en poudre, 200 parties de baryte hydratée, 400 parties d'eau, on chauffe à 100° de manière à obtenir le zincate de baryum, puis on introduit 30 parties en poids d'une solution de sulfure de baryum contenant 230 parties de sulfure par litre.

Procédé de production électrolytique des hydrates et oxydes métalliques, par Hunt (Etats-Unis), rep. par Coulomb. — (Br. 338156. — 29 décembre 1903. — 11 mars. — 10 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi comme électrolyte d'une solution saline neutre, et comme électrode du métal dont on veut obtenir l'hydrate ou oxyde, chaque électrode devenant alternativement, et à des intervalles de temps approprié, anode et cathode. L'hydrate pourra être recueilli à l'état libre et séparé des électrodes. On peut chauffer, cela est préférable.

Description. — Exemple : Pour produire l'hydrate d'étain on prend une solution à 5 ou 10 $^0/_0$ de chlorure de sodium à une température de 30 à 40°C un courant de 2 volts et demi et d'une intensité de 12 à 15 ampères par 9 décimètres carrés de l'anode et une inversion de la polarité à des intervalles d'une minute environ.

Procédé de production des acides C.C. dialcoylbarbituriques, par MERCK, rep. par SALZER. — (Br. 338183. — 16 décembre 1903. — 12 mars. — 10 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les chlorures des acides dialcoylmaloniques par l'urée.

Description. — *Exemple* : 3 parties de chlorure de diéthylmalonique sont mélangées à 19 parties d'urée séchée, finement pulvérisée, pendant 20 heures au bain-marie on obtient l'acide diéthylbarbiturique. On peut opérer au bain d'huile à 120° C, ce qui prend moins longtemps pour l'opération.

Procédé pour utiliser les déchets de zincage contenant du sel ammoniac, enrichir ces déchets et reconstituer le sel ammoniac, par CEHAK et de SZCZYTNICKI (Aut.), rep. par BORAMÉ et JULIEN. — (Br. 338221. — 26 novembre 1903. — 14 mars. — 11 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter ces déchets par un lait de chaux et chauffer, le gaz ammoniac se dégage et l'oxyde de zinc est précipité.

Production chimique de sulfure de zinc et formation consécutive électrochimique d'hydrate de baryum par la régénération simultanée des sels solubles de zinc, par CANDAU. — (Br. 338322. — 21 décembre 1903. — 16 mars. — 16 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer le sulfure de baryum par le chlorure de zinc, puis à séparer le sulfure de zinc ; la liqueur est ensuite électrolysée, les anodes étant des plaques de zinc et les cathodes des plaques inattaquables par l'hydrate de baryum.

Procédé perfectionné de traitement des sulfates naturels, par HILDT, rep. par BLÉTRY. — (Br. 338328. — 18 décembre 1903. — 16 mars. — 16 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire la glaubérite ou le sulfate sodico-calcaire artificiel par le charbon, puis à décomposer le sulfure par l'acide carbonique. Les différents produits tels que l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré qui prennent naissance étant utilisés, ainsi que le bicarbonate alcalin que l'on transforme en carbonate et en carbonate de chaux.

Emploi des minerais naturels, par JOOSS. — (Br. 338387. — 21 mars 1903. — 21 mars. — 17 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de silicates d'alumine de composition complexe tels que certains talcs pyrénéens de composition suivante, silice 45,5, alumine 26,5, fer trace, chaux 0,3, magnésie 18,5, pertes 8,9, pour obtenir des sels d'aluminium. Il consiste à traiter le minerai par l'acide sulfurique à un degré de concentration tel qu'on peut élever sans inconvénient la température à 125°-130° C ; par exemple, l'acide des chambres de plomb, puis à séparer les différents sels formés par les procédés ordinaires, filtration, cristallisation, etc.

Production d'indoxyle et d'acide indoxylique, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 338458. — 26 mars 1903. — 26 mars. — 26 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter en présence de l'eau et des alcalis caustiques l'acide phénylglycocolle o-carboxylé et ses sels sous pression réduite.

Description. — *Exemple* : 24 kilogrammes de phénylglycocolle o-carbonate de sodium sont dissous dans 100 litres d'eau. On ajoute 150 kilogrammes de lessive de soude caustique à 40° Bé ; on évapore sous pression réduite et pour terminer on chauffe au-delà de 200° C.

Procédé pour fabriquer les composés de l'azote, par MESMER. — (Br. 338519. — 30 décembre. — 28 mars. — 26 mai 1904), rep. par BERTIN.

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer, comme véhicule de chaleur, soit un silicate ou un carbonate alcalin ou alcalino-terreux en fusion ignée, soit un métal en fusion ignée, véhicule qui peut servir à apporter l'alcali ou l'alcalino-terreux dans la préparation de composés de l'azote au moyen de charbon, d'alcali et d'azote gazeux.

Procédé pour la fabrication du lithopone et du sel de Glauber, par GILMANN (Etats-Unis), rep. par BLÉTRY. — (Br. 338682. — 27 novembre 1903. — 11 avril. — 1er juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à utiliser les sous-produits nitreux provenant de la préparation de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique, on met en contact avec du zinc pur le sel obtenu, le sulfate qui prend naissance est précipité par la quantité voulue de sulfure de baryum.

Description. — *Exemple* : 300 kilogrammes du sous-produit, 135 kilogrammes de zinc métallique, 350 kilogrammes de sulfure de baryum ; la quantité de chlorure de chaux et de lait de chaux à employer dépend de la proportion de fer qui contient le sous-produit nitreux.

Fabrication de crème de tartre et des acides citrique et tartrique avec obtention de produits secondaires, par FAUCHEUX et BOISSIÈRE. — (Br. 338735. — 14 avril 1903. — 14 avril. — 6 juin 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à torréfier les matières premières, puis à ajouter du bisulfate de potassium pour obtenir la crème ou du chlorure de potassium et de l'acide sulfurique. Le tartrate de chaux est décomposé. On soumet le produit à un lavage méthodique à chaud ou à froid avec de l'acide chlorhydrique. On filtre, sature l'acide chlorhydrique par du carbonate sodique et la crème de tartre est précipitée pour obtenir l'acide tartrique, on dissout les tartres ou lies dans l'acide chlorhydrique, on sature par le carbonate calcique, on transforme ainsi en tartrate calcaire, ce dernier est torréfié, il n'y a plus qu'à décomposer par l'acide sulfurique.

Pour l'acide citrique, on torréfie de manière à pouvoir transformer l'acide citrique en citrate calcaire par le carbonate de chaux ou la chaux, puis on lessive et décompose le citrate par l'acide sulfurique, etc.

Procédé de fabrication d'éther de l'acide triméthylcyclohexénone carbonique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 338814. — 23 mai 1903. — 25 mai 1904. — 4 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'éther acétylacétique sur l'acide isopropylidène acétylacétique pour obtenir l'acide triméthylhexanone carbonique.

$$CH^3 - CO - CHNa - COOC^2H^5 + CH^3 - CO - \underset{\underset{C\left\langle\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}\right.}{\|}}{C} - COOC^2H^5 =$$

$$= CH^2 - \bigcirc \begin{matrix} - CH - COOC^2H^5 \\ - C - CH^3 \end{matrix} + CO\left\langle\begin{matrix}OC^3H^5\\ONa\end{matrix}\right.$$

$$\text{(sur le cycle :) } \; | \; C\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Description. — *Exemple :* 23 parties de sodium sont dissoutes dans 253 parties d'alcool absolu et la solution est traitée par 130 parties d'éther acétylacétique. Après refroidissement, le mélange est additionné de 170 parties d'éther isopropylidène acétylacétique et abandonné à basse température pendant plusieurs semaines. Le carbonate acide d'éthyle se sépare. On neutralise par l'acide sulfurique dilué en refroidissant et l'alcool est distillé dans le vide à une température modérée. On enlève le nouvel acide par l'éther, on dessèche sur le sulfate de sodium anhydre, on distille dans le vide. Cet acide bout à 141-148°C sous 16 millimètres de pression.

Procédé de fabrication d'acides cyclohexanecarboniques et leurs éthers, d'acides oxycyclohexanecarboniques et leurs éthers, et l'oxycyclohexanecarbinol, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 338815. — 25 mai 1903. — 25 mai. — 4 août 1904.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de fabrication d'acide oxyhexanecarbonique en traitant l'acide oxyhexénonecarbonique ou leurs éthers par des réducteurs; 2° et d'oxycyclohexanecarbinol (terpèneglycol) en traitant les éthers des acides cyclohexanonecarboniques par des réducteurs, préparation des acides cyclohexènecarboniques et de leurs éthers par élimination de l'eau directement ou indirectement des acides oxycyclohexènecarboniques ou de leurs éthers.

$$OHCH - \bigcirc - C\left\langle\begin{matrix}CH^2OH\\ \;\end{matrix}\right.$$

Description. — *Exemple* : 25 parties d'acide triméthylcyclohexénonecarbonique sont dissoutes dans de la soude caustique diluée et la solution est additionnée de 250 parties d'alcool; on introduit ensuite peu à peu 22 parties de sodium ou d'un amalgame, on refroidit à 25° dans un cas et à 45° dans l'autre. On distille, l'alcool est éliminé ainsi que de l'isophorone formée, on isole l'acide par les procédés ordinaires, 24 parties d'éther triméthyloxyhexanecarbonique du point d'ébullition 150 et 154° sous 17 millimètres de pression sont dissoutes dans 100 parties d'éther absolu, on ajoute peu à peu 14 parties de trichlorure de phosphore et 39 parties de quinoléine. On traite ensuite la solution éthérée par l'eau glacée, on la lave à plusieurs reprises par le sel marin et finalement avec du carbonate de sodium, on sèche sur du sulfate de sodium anhydre; le produit obtenu après distillation de l'éther est un éther phosphoreux de l'acide triméthylhexénonecarbonique. On le chauffe à 165°-185° dans le vide; l'acide phosphoreux se sépare et l'acide triméthylhexènecarbonique qui est une huile bouillant à 140-142°4 sous 15 millimètres.

Production de cyanures d'acides, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338818. — 5 décembre 1903. — 25 mai. — 4 août 1904.) — (Demande de brevet déposée en Allemagne le 24 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les bases de Schiff en cyanures par l'action de l'acide cyanhydrique à chaud en présence d'eau ou d'alcool à des températures variables.

Description. — *Exemple* : Dissoudre dans un autoclave à agitateur 70 kilogrammes d'acide cyanhydrique à 95 % dans 200 litres d'eau et 300 kilogrammes de glace. On ajoute peu à peu la quantité théorique d'acide chlorhydrique. Introduire dans cette solution d'acide cyanhydrique à 5 % environ, 110 grammes d'anhydroformaldéhydeaniline en poudre fine, faire une pâte homogène et chauffer deux heures dans un vase clos au bain-marie. Après refroidissement, filtrer le cyanure. On obtient ainsi l'ω-cyanométhylèneaniline.

BREVETS DIVERS

Procédé pour conserver les plumes, par Wolfenstein (All.), rep. par Nauhardt. — (Br. 338797. — 11 mai 1903. — 11 mai. — 4 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les plumes, notamment les plumes d'autruche, dans une solution à 1 % de cire dans l'alcool méthylique.

Soufre hygiénique oxygéné, par Cie du gaz Clayton, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 338794. — 8 mai 1903. — 8 mai. — 4 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Mélange de soufre sublimé ou pulvérisé avec 1 à 20 % de nitrate de potassium.

Perfectionnements dans la fabrication du liège artificiel, par Lenhardt et Ingewall (E.-U.), rep. par Germain. — (Br. 339308. — 5 janvier. — 15 avril. — 7 juin 1904.)

Objet du brevet. — Composition formée de chlorure de calcium 7 grammes, carbonate de sodium 113, colle forte 906, eau 3628, liège 9070. On peut ajouter 7 grammes de glycérine.

Mastic pour assurer l'étanchéité des joints sertis dans les boîtes métalliques, par Esun, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 340229. — 6 février. — 7 mai. — 29 juin 1904.)

Objet du brevet. — Mastic composé d'une solution de caoutchouc additionnée de liège pulvérisé de manière à faire une pâte.

Enduit protecteur et isolateur pour bois et métaux, par Bethinger et Myrthil Rose et Cie, rep. par Mathieu. — (Br. 340622. — 22 février. — 17 mai. — 11 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Enduit destiné à protéger le bois et les métaux contre l'inflammabilité, l'humidité, l'électricité, la corrosion.

Description. — Cet enduit est composé essentiellement de nitrocellulose 100 parties en poids et de chlorure de calcium dissous dans l'alcool à 50 % 30 parties. La nitrocellulose s'obtient en traitant la cellulose de bois, papier, etc., avec un mélange de 2/3 d'acide sulfurique à 66° et 1/3 d'acide nitrique à 42° Bé pendant 20 et 30 minutes. La nitrocellulose est, après lavage, blanchie au moyen de l'hypochlorite double d'aluminium et de magnésium obtenu en broyant intimement ensemble, 100 kilogrammes de chlorure de chaux, 60 kilogrammes de sulfate d'aluminium, 23 kilogrammes de sulfate de magnésium et 2 000 kilogrammes d'eau. La nitrocellulose blanchie et lavée est réduite en poudre et séchée autant que possible, puis on la mélange avec la solution alcoolique de chlorure de calcium. L'enduit est constitué par un mélange de nitrocellulose et de chlorure de calcium, 1 kilogramme d'acétate d'amyle, 5 kilogrammes éther et 60 et 1,650 d'alcool dénaturé à 0,850 de densité, poudre d'alun, de talc, d'amiante ou de mica 0,100 kil. On peut, pour obtenir un enduit souple, ajouter à l'acétate d'amyle, huile de vaseline 0,200 kil., huile d'aspic 0,010.

Composition propre à l'enregistrement des phonographes, par A. et L. Lumière, rep. par Rabilloud. — (Br. 338849. — 8 juin 1903. — 8 juin. — 4 août 1904.)

Objet du brevet. — Composition faite avec une solution mucilagineuse ou gélatineuse d'un sel à acide gras, stéarate, palmitate, oléate, etc.

Procédé d'utilisation du goudron de gaz d'eau, par Scholvien (All.), rep. par Nauhardt. — (Br. 340995. — 7 mars. — 28 mai. — 26 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le goudron à la distillation pour en retirer un liquide de densité variant entre 0,820 et 0,900 contenant des hydrocarbures rectifiés par un traitement à l'acide sulfurique et par un alcali.

Encre communicative, par Mirand (Suisse), rep. par Matray. — (Br. 341141. — 10 février. — 1er juin. — 30 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Encre composée de 1 partie de bonne encre ordinaire et 2 parties de glycérine.

Procédé de production de corps poreux, par Société française d'acétylène dissous, rep. par Josse. — (Br. 341329. — 14 mars. — 7 juin. — 5 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter aux éléments principaux de la masse poreuse et aux matières combustibles (charbon, etc.), qui doivent lui donner sa porosité, des substances (azotates, chlorates) susceptibles de dégager, sous l'influence de la chaleur, de l'oxygène qui provoque dans la masse une combustion vive la portant à une température très élevée.

Perfectionnements dans la fabrication des matières pouvant être substituées au caoutchouc, par The Velvril C° Limited (Angl.), rep. par de Mestral. — (Br. 345407. — 17 mars. — 8 juin. — 8 août 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder à chaud la nitroricinoléine ou la nitrolinoléine par l'air ou un agent oxydant tel que le peroxyde de plomb.

Insecticide, par Schlipp, par Dony. — (Br. 338864. — 16 juin 1903. — 16 juin. — 2 août 1904.)

Objet du brevet. — Insecticide obtenu en faisant bouillir une solution aqueuse de 100 à 200 parties de sel dans un litre d'eau avec de la corne de cheval en quantité convenable pour qu'elle soit complètement dissoute (?)

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

Table générale par ordre Alphabétique

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1905 (*)

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

B

C

H

I

L

Classe IV. — *Groupe anthracénique.*

rie de l'anthracène, par F. F. B., p. 102. — Préparation de dérivés chlorés des β-oxyanthraquinones qui ne teignent pas, par Wedekind et Cie, p. 102. — Procédé pour introduire des groupes hydroxylés dans l'anthraquinone ou ses dérivés hydroxylés, par B. A. S. F., p. 102. — Composés anthracéniques colorés, par F. F. B., p. 102. — Colorants anthracéniques, par B. A. S. F., p. 102. — Préparation de p-amidooxyanthraquinone et de p-alkylamidooxyanthraquinone, par F. F. B., p. 102. — Préparation d'un nouvel acide purpurine-α-sulfonique, par F. F. B., p. 102. — Préparation de p-amidooxyanthraquinonesulfoniques, par F. F. B., p. 102. — Préparation d'éthers de l'anthrachryzone, par F. M. L., p. 102. — Préparation d'anthraquinones méthylées à l'azote, par F. F. B., p. 103. — Préparation d'oxazines de la série anthraquinonique, par F. M. L., p. 103. — Préparation de 1,2,5-trioxyanthraquinone, par F. F. B., p. 103. — Colorants de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 103. — Préparation d'acide 1,5 et 1,8-anthraquinonedisulfonique, par F. F. B., p. 103. — Colorant bleu gris de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 103. — Colorant anthracénique, par B. A. S. F., p. 103. — Colorants anthracéniques, par F. M. L., p. 103. — Préparation d'o-diméthoxyanthraquinones, par F. M. L., p. 103. — Colorants anthracéniques verts, par F. F. B., p. 103. — Colorant bleu de l'anthracène, par F. F. B., p. 103. — Colorants gris et noirs dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 103. — Production d'acide ω-cyanométhylanthranilique, par B. A. S. F., p. 107. — Nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 108. — Colorants de la série de l'anthracène, par F. F. B, p. 109. — Préparation de l'acide p-acétylamido-o-amidophénol-o-sulfonique et de colorants monoazoïques, teignant le coton, qui en dérivent, par Cassella, p. 109. — Fabrication de l'alizarine, par B. A. S. F., p. 110. — Matières colorantes dérivées de l'anthracène, par F. M. L., p. 112. — Matières colorantes de la série de l'anthracène, par F. M. L., p. 129. — Colorants de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 130. — Colorants de naphtaline noir bleu, par B. A. S. F., p. 131. — Fabrication d'un produit nouveau de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 132 — Introduction de groupes hydroxyles dans l'anthraquinone et ses dérivés, par F. F. B., p. 132. — Série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leur application en teinture et en impression, par B. A. S. F., p. 134. — Colorant bleu de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 134. — Matière colorante noire, par B. A. S. F., p. 135. — Matière colorante anthraquinonique, par F. M. L., p. 136. — Acides orthodioxyanthraquinonesulfoniques, par Iljinski, p. 137. — Matière colorante dérivée de l'anthraquinone, par B. A. S. F., p. 137. — Matière colorante vert bleu, par F. F. B., p. 137. — Matière colorante anthracénique violette, par B. A. S. F., p. 137. — Matière colorante anthracénique verte, par F. F. B., p. 137. — Matière colorante anthracénique vert bleu, par F. F. B., p. 137. — Matière colorante anthracénique bleu vert, par F. F. B., p. 137. — Fabrication de la quinizarine, par F. F. B., p. 161. — Colorants verts de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 162. — Colorants anthracéniques pour l'impression, par F. F. B., p. 167. — Nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 168. — Colorants de la série de l'anthracène, par F. M. L., p. 168. — Colorants violets de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 168. — Matières colorantes de la série naphtalénique, par B. A. S. F., p. 171. — Dérivés de l'anthracène, par B A.S.F., p. 172. — Matière colorante dérivée de l'alizarine, par F. F. B., p. 172. — Matière colorante anthracénique brune, par B. A. S. F., p. 172. — Matières colorantes anthracéniques, par B. A. S. F., p. 173. — Matières colorantes noires, par B. A. S. F., p. 175. — Colorants allant du bleu au vert de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 176. — Colorants bruns de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 176.

Classe V. — *Colorants aziniques (safranines, indulines, etc.)*

Fabrication d'indophénols, par A. G. A. F., p. 111. — Indophénols acétylés, par A. G. A. F., p. 163. — Colorants de la classe des oxazines, par Durand et Huguenin, p. 171. — Préparation d'indophénol, par A. G. A. F., p. 171.

Classe VI. — *Colorants thiaziniques et colorants soufrés divers.*

Fabrication de laques à l'aide de colorants soufrés, par A. G. A. F., p. 35. — Colorants jaunes et orangés contenant du soufre, par F. M. L., p. 40. — Colorants sulfurés, par Œhler, p. 40. — Colorants sulfurés, par Société pour l'Industrie chimique, p. 41. — Préparation de matières colorantes sulfurées, par Cosway et la United Alkali C°, p. 41. — Colorants sulfurés, par Naef et Levinstein, p. 41. — Colorants sulfurés, par B. A. S. F., p. 41. — Colorants noirs, par Kalle, p. 41. — Nouveaux colorants sulfurés, par A. G. A. F., p. 42. — Matières colorantes sulfurées, par Kalle, p. 42. — Matière colorante sulfurée jaune orange, par F. M. L., p. 47. — Matières colorantes sulfurées, par Société de Saint-Denis, p. 47. — Matière colorante sulfurée jaune, par F. M. L. p. 47. — Obtention de laques au moyen de matières colorantes sulfurées, par A. G. A. F., p. 47. — Matière colorante sulfurée bleue, par Œhler, p. 47. — Matières colorantes sulfurées bleues, par F. M. L. p. 48. — Matières colorantes sulfurées orangées ou sulfurées brunes, par Schœllkopf, Hartfort et Hanna, p. 48. — Matière colorante sulfurée bleue, par Sandoz, p. 48. — Matière colorante sulfurée verte, par B. A. S. F., p. 48. — Matière colorante sulfurée bleue ; par B. A. S. F., p. 48. — Matière colorante sulfurée noire, par Lauch. p. 48. — Procédé pour rendre stables les matières colorantes sulfurées, par Lauch, p. 48. — Colorant bleu sulfuré, par Cassella, p. 105. — Colorant jaune substantif, par F. M. L., p. 105. — Colorant jaune orangé sulfuré, par F. M. L., p. 105. — Colorant sulfuré violet rouge, par Kalle, p. 105. — Colorant sulfuré orangé brun, par Cassella, p. 105. — Colorant jaune sulfuré, par A. G. A. F., p. 105. — Colorants sulfurés violet bleu, par B. A. S. F., p. 105. — Colorants bleus sulfurés, par B. A. S. F., p. 105. — Colorant substantif bleu, par F. M. L., p. 105. — Colorant jaune sulfuré direct, par B. A. S. F., p. 106. — Colorant sulfuré orangé, par F. M. L., p. 106. — Colorant sulfuré jaune, par A. G. A. F., p. 106. — Colorant sulfuré bleu, par F. M. L, p. 106. — Colorant brun sulfuré, par Kalle, p. 106. — Colorant jaune sulfuré, par Fabriques Weiler ter Meer, p. 106. — Colorant jaune sulfuré, par F. M. L. p. 106. — Colorant bleu sulfuré, par Kalle, p. 106. — Colorants jaunes sulfurés, par Œhler, p. 106. — Colorants sulfurés sur fibre, par A. G. A. F., p. 106. — Colorant sulfuré, par Société des usines du Rhône, p. 107. — Colorant sulfuré jaune, par A. G. A. F., p. 107. — Colorants soufrés jaunes, par A. G. A. F., p, 107. — Colorant pour coton, par Œhler, p. 108. — Colorants verts au soufre, par Sandoz, p. 109. — Colorant bleu foncé contenant du soufre, par Œhler, p. 110. — Matières colorantes soufrées jaunes, jaune orangé à orangé, par F. M. L., p. 112. — Fabrication de matières colorantes soufrées jaune pur, jaune orangé à orangé jaune, par F. M. L., p. 112. — Colorants soufrés pour coton allant du bleu violet au violet pur, par B. A. S. F., p. 129. — Colorant soufré jaune, par A. G. A. F., p. 132. — Oxydation des matières colorantes sulfurées, par Klipstein et Cie, p. 135. — Matière colorante teignant le coton non mordancé, par Vidal et Junius, p. 161. Colorants sulfurés bleus, par United Alkali C°, p. 169. —

Colorants bleu noir à noir sulfurés, par United Alkali C°. p. 169. — Colorants sulfurés verts, par United Alkali C°, p. 169. — Colorants sulfurés verts, par Sandoz, p. 169. — Colorants sulfurés, par B. A. S. F., p. 70. — Colorants sulfurés violets, par F. M. L., p. 170. — Matière colorante sulfurée violette, par B. A. S. F. p. 173. — Matière colorante sulfurée orange, par A. G. A. F., p. 173. — Matière colorante sulfurée, par Œhler, p. 173. — Matière colorante sulfurée bleue, par B. A. S. F., p. 173. — Matières colorantes sulfurées vertes, par Fabriques de produits chimiques de Bâle, p. 173. — Matières colorantes sulfurées bleues, par B. A. S. F., p. 174. — Matières colorantes sulfurées bleues, par Kalle, p. 174. — Matière colorante sulfurée violette, par F. M. L., p. 174. — Colorant sulfuré, par Kalle, p. 176. — Colorant sulfuré violet, par Kalle, p. 176.

Classe VII. — *Acridines et dérivés.*

Matières colorantes jaune orange, par F. M. L., p. 47. — Matières colorantes acridiniques, par Geigy, p. 47. — Matière colorante dérivée de l'acridine, par B. A. S. F., p. 47. — Matières colorantes rouge orangé dérivant du jaune d'acridine, par F. M. L., p. 110.

Classe VIII. — *Colorants du groupe indigotique.*

Purification de l'indigo naturel ou synthétique, par B. A. S. F., p. 33. — Purification de l'indigo synthétique, par B. A. S. F., p. 33. — Production de matières colorantes d'indigo de fusion leuco de la phénylglycine et de ses dérivés au moyen d'amidures alcalins, par C. P. C. A., p. 35. — Préparation de pâte d'indigo pouvant être utilisée directement dans la fermentation, par B. A. S. F., p. 40. — Préparation d'indoxyle et de ses homologues, par Fabriques chimiques, p. 40. — Préparation d'indigo blanc, par B. A. S. F., p. 40. — Obtention d'indigo chloré, par B. A. S. F., p. 46. — Purification de l'indigo, par B. A. S. F., p. 46. — Indigo bromé, par F. M. L., p. 47. — Obtention d'indigo, par F. M. L., p. 47. — Indigo bromé, par F. M. L., p. 103. — Préparation d'un leucodérivé de l'indigo, par F. M. L., p. 104. — Préparation de dérivés bromés des homologues de l'indigo, par B. A. S. F., p. 104. — Préparation d'indigo bromé, par F. M. L., p. 104. — Préparation d'indigo, par Kalle, p. 104. — Préparation d'indigo en morceaux secs, par B. A. S. F., p. 104. — Nouveaux dérivés de colorants indigotiques, par B. A. S. F., p. 105. — Purification de l'indigo, par B. A. S. F., p. 105. — Préparation de l'indigo, par Lilienfeld, p. 108. — Procédé pour conserver les pâtes d'indigo fermentescibles, par B. A. S. F., p. 131. — Procédé de réduction de l'indigo et de ses congénères, par B. A. S. F., p. 132. — Production d'indigo blanc, par B. A. S. F., p. 133. — Préparation d'indigo, par Lilienfeld, p. 169.

Classe IX. — *Couleurs produites sur fibres.*

Production d'un colorant bleu noir sur la fibre, par Œhler, p. 79. Nouveaux colorants azotés, par König, p. 98.

Classe X. — *Colorants divers.*

Colorants destinés à augmenter la sensibilité des plaques, par F. F. B., p. 42. — Matières colorantes de la série naphtalique, par B. A. S. F., 42. — Nouveau produit tinctorial, par Bell, p. 42. — Obtention de matières colorantes des mélasses, vinasses, jus de betteraves, jus de cannes à sucre et d'autres extraits végétaux, par Wichardt, p. 112. — Matière colorante jaune, par Turner, p. 135. — Nouveaux colorants du groupe des cyanines, par A. G. A. F., p. 170. — Matière colorante dérivée d'un glucoside, par Oakes, p. 174. — Production électrolytique de noir d'aniline, par Ramage, p. 175.

Classe XI. — *Produits intermédiaires.*

Production d'acide acétylphénylglycine-o-carbonique, par Vorlaender et Munne, p. 10. — Fabrication de combinaisons d'hydrosulfites et leur emploi dans la teinture et l'impression, par C. P. C. A., p. 33. — Production d'indoxyle ainsi que de ses homologues et de leurs dérivés, par Fabriques Bâloises, p. 25. — Préparation d'indoxyle et de ses dérivés, par B. A. S. F., p. 40. — Préparation de l'indoxyle, par B. A. S. F., p. 46. — Obtention d'indoxyle et de ses dérivés. par B. A. S. F., p. 46. — Préparation de l'indoxyle, par Chemische Fabrik von Heyden, p 46. — Préparation d'indoxyle, etc., par Fabriques de produits chimiques, p. 46. — Préparation d'acide 2-6-tétrazophénol-4-sulfonique, par F. M. L., p. 97. — Préparation d'acides diphénylaminedicarboniques, par F. M. L., p. 97. — Préparation de dérivés des éthers amidocarboxylés et des acides benzènesulfoniques, par Ritsert, p. 97. — Préparation d'éther phénylique o-carboxylé, par A. G. A. F., p. 97. Préparation d'acide amidophénolsulfonique $OHAzH^2SO^3H$ 1, 4, 5, par Kalle, p. 97 et 98. — Préparation de phénylamidoacétonitrile et de ses dérivés, par F. M. L., p. 98. — Préparation d'alkylamidoacétopyrocatéchine, par F. M. L., p. 98. — Préparation d'un acide chloro-1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfonique, par F. M. L., p. 98. — Préparation de sels des dérivés Az-alkylés des amidométhanesulfoniques, par Knœvenagel, p. 98. — Préparation d'acides sulfoniques de la benzaldéhyde au moyen de l'acide toluène sulfonique, par Sandoz, p. 98. — Séparation de l'ortho et de la p-toluène sulfamide, par Barge et Giraudan, p. 98. — Préparation de produits de condensation des amines primaires aromatiques avec la formaldéhyde, par F. M. L., p. 98. — Préparation de dérivés ω-sulfométhyléniques des amines aromatiques, par B. A. S. F., p. 98. — Préparation d'un acide chloro-1,8-dioxynaphtaline-3,6-disulfonique, par F. M. L., p. 102. — Préparation d'une α-naphtalide de l'α-naphtisatine et d'un β-naphtalide de la p-naphtisatine, par Dreyfus (C et H), p. 103. — Préparation de dérivés de l'α et de la β-naphtisatine, par C. et H. Dreyfus, p. 104. — Préparation de dérivés de l'acide indoxylique, de ses homologues et de ses produits de substitution, par Fabrique von Heyden, p. 104. — Production d'éthers sulfoniques d'oxybenzaldéhyde et d'acides oxybenzoïques, par B. A. S. F., p. 107. — Oxydation de groupes méthyliques dans les hydrocarbures aromatiques, par B. A. S. F., p. 109. — Fabrication et séparation de quinonephénolimide et de quinone naphtolimide stable, par F. M. L., p. 110. — Production de p-p'diamidoformyl ou acétyl diphénylamine, par F. M. L., p. 117. — Obtention de dialkylcarbinols, par F. F. B., p. 120. — Procédé d'oxydation des groupes méthyliques dans les hydrocarbures aromatiques, par B. A. S. F., p. 120. — Fabrication d'acides 1,6 ou 1,7-naphtylaminesulfoniques arylés, par A. G. A. F., p. 131. — Production d'indoxyle et de ses dérivés, par B. A. S. F., p. 133. — Extraction d'anthracène pur de l'anthracène brut, par Votocek et Vesely, p. 133. — Fabrication de nitrodérivés arylsulfamidés aromatiques, par A. G. A. F., p. 134. — Ethers sulfoniques, par B. A. S. F., p. 138. — Prépara-

P

cal Co, p. 84. — Perfectionnements apportés aux compositions à combustion lente pour fusées, torpilles vivantes et autres engins similaires, par Unger, p. 85. — Nouvelle poudre progressive, par Société de la poudre Peigne et des brevets J. Luciani, p. 86. — Fabrication de poudre de guerre, de chasse ou de mine et nouveau produit qui en résulte, par Luciani, p. 87.

Procédé de contact. — Procédé de contact pour la production d'acide sulfurique, par Grätzel, p. 114.

Procédés métallurgiques. — Réduction superficielle des agglomérés d'oxydes métalliques, par Société Le Carbone, p. 32. — Extraction des minerais de leur gangue, par Delprat, p. 59. — Production de métaux à l'aide de leurs oxydes, par Cronquist, p. 59. — Extraction des métaux de leurs minerais complexes, par Baxerer de Alzugaraz, p. 81. — Extraction des métaux lourds par le chlore, par Allgemeine Elektrométallurgische G. B. M. H , p. 81. — Four à chambre de flux pour le traitement des minerais, par Sanfelippo, p. 82. — Extraction de leurs sulfures notamment du zinc et du plomb et généralement de tous les métaux ayant pour le soufre moins d'affinité que le cuivre, par Imbert, p. 83. — Four à pyrites, par Simons, p. 116. — Procédé pour agglomérer toute sorte de minerais, de résidus, de pyrites et de déchets, par Buddeus, p. 124. — Procédé et four pour la réduction de minerais dans un récipient chauffé extérieurement avec emploi de gaz réducteurs en excès, par Dawson, p. 124. — Procédé pour introduire de l'aluminium dans la fonte en présence de tungstène, par Parfitt, p. 124. — Traitement des minerais sablonneux et friables, par Lowenthal, p. 124 — Briquetage du minerai de fer, par Rouse et Cohn, p. 125. — Séparation du minerai d'avec sa gangue, par Sulmann et Kirkpatrick-Picard. p. 125. — Séparation des métaux des minerais sulfurés, par Potter, p. 125. — Séparation des minerais de leur gangue, par Cattermole, p. 125. — Séparation des minerais de leur gangue, par Cattermole, Sulmann et Kirkpatrick-Picard, p. 125. — Obtention des métaux de leurs minerais, par Peacœk, p. 125. — Séparation des métaux de leur solution, par Wanghen et Cabat, p. 125. — Traitement des minerais, par Joseph, p. 126. — Traitement des sulfures métalliques, par Baker et Burwell, p. 127. — Séparation électrochimique des métaux, par Johnson, p. 141. — Procédé pour extraire le fer de ses minerais, par Syndicat de l'acier Gérard, p. 141.

Produits alimentaires. — Préparation de matières albuminoïdes solubles dans l'eau, par Bauer et Cie, p. 9. — Extraction d'une albumine soluble du lait écrémé, par Lewis, p. 123. — Obtention d'une substance nutritive au moyen du sang, par Hofmeier, p. 123. — Production de poudre de cacao contenant du malt, par Meinl, p. 71. — Production d'extraits d'huîtres, par Neffe et Lammert, p. 71. — Production d'un lait pouvant être bouilli, au moyen de petit lait et de jaunes d'œufs, par Bernegan, p. 71. — Procédé pour enlever leur saveur amère aux amandes et aux fruits analogues, par Œtner, p. 72. — Extrait de viande peu coloré, par Liddle. p. 72. — Aliment à base d'albumine de lait, par Lassig, p. 72. — Production de poudre de lait, par Eckenberg, p. 72. — Produit alimentaire, par Actien-Gesellschaft für Chemische Industrie, p. 73

Produits médicinaux. — Préparation d'acides barbituriques dialkylés, par F. F. B., p. 8. — Dérivés acidylés des éthers de l'acide sulfigallique, par Chemische Fabrik auf. Actien, p. 9. — Obtention d'un composé phosphoré organique, par Posternak, p. 9. — Obtention d'acide dialkylbarbiturique, par F. F. B., p. 9. — Composé antiseptique, par Clover, p. 9. — Production de polychloral, par Gaertner, p. 9. — Production d'éthers des alkamines, par Buchler et Cie, p. 60. — Production de cyanacétylcyanamide, par F. F. B., p. 60. — Production d'alcool isopropylique trichloré, par F. F. B., p. 60. — Production de chloral-acétone chloroformée, par Hoffmann La Roche, p. 60. — Production de composés o-dioxhydrylés des hydrocarbures à plusieurs noyaux au moyen des orthoquinones correspondantes, par Knesch, p. 61. — Production de 3,8-dichlorocaféine, par Bœhringer et fils, p. 61. — Production de phénylméthylamidochloropyrazols, par F. M. L , p. 61. — Production d'un composé soluble contenant de la quinine et de la pilocarpine, par Sohn, p. 61. — Production de 7,8-dichlorocaféine, par Bœhringer et fils, p. 61. — Production de 8-xantinecarboniques, par Bœhringer et fils, p. 61. — Production d'oxyhydroquinone, par Zimmer et Cie, p. 61. — Obtention d'un produit iodé au moyen de la lécithine, par Riedel, p. 62. — Production d'acide ω-sulfométhylanthranilique, par B. A. S. F., p. 62. — Procédé de production d'acide pyrogallolmonoglycollique et de ses éthers, par A. G. A. F., p. 62. — Production d'émulsions extrêmement fines et stables de mercure ou autres métaux se comportant comme le mercure, par Cherechwsky, p. 62. — Production d'aminoacétopyrocatéchines alcoylées, par F. M. L., p. 62. — Production d'aminoacétopyrocatéchine, par F. M. L., p. 62. — Préparation de l'acide diéthylbarbiturique, par F. F. B., p. 63. — Produit utilisable en thérapeutique « cétylgaïacyle », par Cress, p. 63. — Nouveaux sels de la cotarnine, par Knoll, p. 63. — Production de lécithine bromée, par A. G. A. F., p. 63. — Substance grasse halogénée solide, par Winternitz, p. 64. — Fabrication d'acide diéthylbarbiturique, par Merck, p. 64. — Obtention d'acide hydroxystéarique, par Standard Oïl Co, p. 65. — Préparation d'une uréide dérivée d'un acide dialkylacétique, par Fischer et von Mering, p. 65. — Extraction de composés phosphorés assimilables des aliments végétaux, par Posternak, p. 72. — Production d'extraits secs d'origine animale ou végétale servant d'aliments, de médicaments, par Georg, p. 72. — Purification des composés phosphorés organiques et assimilables qui sont contenus dans la plupart des aliments végétaux, par Posternak, p. 117. — Production de dérivés 2-alcoyloxypyrimidiques, par F. F. B., p. 117. — Production de dérivés de la thiopyrimidine, par F. F. B., p. 117. — Production de 8-aminothéophylline et de ses dérivés alcoylés ou acylés, par Bœhringer, p. 117. — Production d'acides iminobarbituriques et de ses homologues, par Merck, p. 117. — Production de composés doubles de phénolates alcalins et de phénols, par Gentsch, p. 117. — Pansements antiseptiques conservant l'humidité, par Geiringer, p. 118. — Production de composés doubles critallins de phénolates alcalins et de phénols, par Gentsch, p. 118. — Obtention de produits à base de sels de mercure solubles dans l'eau et n'attaquant pas les métaux, par Emmel, p. 118. — Production de C-C-dialcoyl 2-4-diimino-6-oxypyrimidines, par F. F. B , p. 119. — Production de sels d'apomorphinium alcoylé, aisément solubles et stables, par Pschorr, p. 119. — Obtention de composés phosphorés assimilables contenus dans la plupart des aliments végétaux, par Posternack, p. 119. — Production de diiminothiopyrimidine et de ses dérivés alcoylés, par F. F. B., p. 119. — Production d'acides C-C-dialcoyliminobarbituriques, par Merck, p. 119. — Production d'acide méthylénoxyuvitinique, par Schering, p. 119. — Dérivés cyanés de la pyrimidine, par Merck, p. 119. — Production d'endiminotriazols, par Merck, p. 119. — Corps gras bromés et iodés stables, par Merck, p. 119. — Acétyl-salicyl-phénétidine, par Summers, p. 120. — Chloral-acétone-chloroforme, par Hoffmann-Laroche, p. 120. — Acides dialkylbarbituriques, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 120. — Acide C-C-dialkylbarbiturique, par Fischer, p. 143. — Acide dipropylbarbiturique et analogues, par Fischer, p. 143. — Acides barbituriques di et trisubstitués, par Fischer, p. 143. — Composé d'albumine et de guaïacol, par Fehrling, p. 143. — Préparation de théophylline, par Bœhringer, p. 144. — Procédé de production des acides C.C. dialcoylbarbituriques,

R

S

Table Alphabétique des noms d'Auteurs de Brevets (*)

(*) Les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets étrangers.

Table des Rubriques sous lesquelles sont classés les Brevets

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1904

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'École de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1905

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LE VERRE

SA NATURE CHIMIQUE — SES PROPRIÉTÉS

Par **M. A. Granger**

(Conférence faite devant la Société chimique de Paris, le 18 juin 1904).

Sans vouloir refaire ici l'historique du verre, ce qui serait une digression dans le sujet qui va nous occuper, je vous demanderai la permission de vous rappeler seulement que le verre est une matière connue depuis très longtemps puisque déjà sur des sculptures des grottes de Beni-Hassan-el-Gadim, qu'on dit avoir été exécutées sous un roi de la XVIIIe dynastie (ce qui leur donnerait une antiquité de plus de 3 000 ans), on voit, représentés, des ouvriers soufflant du verre. Qu'y a-t-il d'étonnant alors à ce que cette matière, que l'humanité a devant les yeux depuis si longtemps, ait été prise comme terme de comparaison pour aider à définir d'autres corps moins connus ou moins répandus. On lit, par exemple, que le feldspath est doué d'un éclat vitreux ; d'autre part la vitrification de la pâte est une des caractéristiques de la porcelaine et du grès.

S'en suit-il pour cela que ce verre, dont les caractères généraux nous servent de point de repère pour préciser l'aspect de certaines matières, nous soit parfaitement connu dans sa nature intime ? Il n'en est rien comme nous allons le voir ; sa définition est déjà délicate et, quant à son étude chimique, elle est encore incomplète. L'objet de cette conférence sera de vous entretenir des travaux exécutés jusqu'ici dans le but de découvrir comment nous devons considérer le verre au point de vue chimique, et quelles sont les propriétés d'un verre dont on connaît la composition.

Voici comment Péligot dans son ouvrage (1) bien connu, définit le verre :

Le verre est une substance amorphe, dure et cassante à la température ordinaire, liquide ou molle à une température élevée, transparente ou translucide, incolore ou colorée, présentant une cassure particulière, lisse ou brillante, qu'on appelle *cassure vitreuse*. C'est le résultat de la combinaison de l'acide silicique avec plusieurs des bases suivantes : potasse soude, chaux, magnésie, oxyde de plomb, alimine, oxyde de fer principalement.

Cette manière de définir le verre est très acceptable, faute d'une meilleure ; nous devons nous en contenter, tout en remarquant qu'il est très difficile de donner une idée, d'une façon succincte de ce qu'est le verre. La qualification d'amorphe est-elle suffisante quand il s'agit du verre ? Quand on a vu un morceau de verre une fois on se rend très bien compte que ce que nous appelons, en chimie, un corps *armorphe* n'est pas identique à du verre. Il y a dans l'état vitreux, comme nous aurons l'occasion de le développer plus loin, une propriété qui mérite attention ; si la masse vient à cristalliser, elle cesse de mériter le nom de verre, elle se dévitrifie.

(1) *Le verre*, **1872**.

L'état vitreux, au point de vue physique, dépend donc de ce que la matière est *amorphe*. Quelques auteurs ont voulu insister sur ce point, comprenant bien qu'il y avait là quelque chose de très spécial leurs vues n'ont pas été généralement acceptées. Ainsi, un spécialiste distingué allemand, M. G. Rauter (1) n'a pas craint de prendre M. Witt à partie quand ce dernier, traitant de la constition des verres n'hésitait pas à assimiler ces derniers à des dissolutions solides, pour les différencier d'autres corps pouvant cristalliser et qu'il appelait corps vraiment solides. Je ne voudrais pas imposer un mot nouveau, mais je ne puis m'empêcher de dire que le qualificatif d'anticristallin rendrait mieux ma pensée, puisque la cristallisation fait disparaître la structure vitreuse.

Les verres les plus courants sont des silicates plus ou moins complexes renfermant deux oxydes différents—dans tous les verres usuels on rencontre deux bases unies à la silice. Les silicates seulement alcalins ne sont pas des verres, le qualificatif de verre soluble appliqué au silicate de sodium est suffisamment explicite pour nous permettre, sans plus ample discussion, de laisser tout de suite de côté des subtances de cet ordre. Des deux bases que nous considérons comme nécessaires, une appartient au groupe des métaux alcalins, potasse ou soude ; l'autre est, soit un oxyde alcalino-terreux, chaux ou baryte, soit un oxyde des métaux lourds, oxyde de plomb, voire même oxyde de zinc. En nous bornant, pour le moment, au cas le plus général nous pouvons donc dire que dans tout verre il y a de la silice combinée à deux oxydes dont l'un est celui d'un métal monovalent et l'autre celui d'un métal bivalent. La formule brute d'un verre en appelant A un métal monovalent et E un métal divalent est :

$$xA^2O,\ yEO,\ zSiO^2.$$

Il y a évidemment des verres spéciaux qui s'écartent de ce type, par exemple les verres phosphatiques, le verre sans alcali cité par Péligot comme essayé à Saint-Gobain et dans lequel la baryte et la chaux étaient seules employées avec la silice. Le verre de quartz serait un verre acide limite dans lequel les bases auraient disparu.

Nous n'allons pas rencontrer dans les verres silicatés, qui sont ceux que nous allons étudier puisque ce sont les verres usuels, une très grande variété au point de vue de la diversité chimique. Nous connaissons principalement :

1° Le verre blanc ordinaire à base de soude et de chaux ;

2° Le verre de Bohême qui est potassique et calcaire ;

3° Le cristal, verre plombeux, renfermant de la potasse et de l'oxyde de plomb ;

4° Le demi-cristal, verre dans lequel on trouve à la fois de la chaux et de l'oxyde de plomb.

La baryte peut entrer dans la composition de différents verres. Dans le cristal, c'est-à-dire dans le

(1) *Sprechsaal*, **1902**, 1888.

verre à base de plomb, on peut remplacer l'oxyde de plomb partiellement par de la baryte ; on a alors un verre tribasique renfermant à la fois de l'oxyde de plomb, de la baryte et de la potasse. Le verre ainsi produit a un éclat plus résistant, ne s'altérant pas à l'air et présentant néanmoins toutes les qualités de fusibilité des verres à base de plomb. Enfin leurs propriétés optiques restent les mêmes.

On peut faire la même substitution dans le verre ordinaire potassico ou sodico-calcaire, c'est la place de la chaux que va prendre la baryte. Par le remplacement total ou partiel de la chaux par de la baryte on obtient un verre joignant une grande résistance à une grande fusibilité.

L'oxyde de zinc a été introduit également dans certaines compositions de verre. M. Maes a obtenu, un des premiers, un verre zincique.

Comme curiosité je citerai, en passant, le verre de Lamy, les verres au thallium dans lesquels le thallium joue le rôle du plomb dans le cristal, ou bien se substitue au potassium dans le cristal et forme alors un verre thallique et plombeux [1].

L'acide borique est un constituant de verres particuliers, on le trouve uni à la silice dans un verre dit d'Iéna.

Comme constituants accessoires nous trouverons encore dans les verres, de la magnésie, de l'alumine, de l'oxyde de fer.

Les verres communs, comme le verre à bouteilles, sont ferrugineux d'où leur teinte. Le fer n'est pas un élément nécessaire, il est apporté par des matériaux impurs. La magnésie provient de la présence de dolomie dans les calcaires. L'alumine a sa raison d'être dans le verre, elle donne à celui-ci des qualités de résistance à la dévitrification ; ordinairement, on n'en ajoute pas intentionnellement mais les parois des pots ou des fours suffisent pour fournir de l'alumine, le verre fondu attaquant la terre cuite qui les compose. Un peu d'alumine se dissout dans le verre et cette quantité suffit.

Pour le moment, nous allons nous contenter de ce que nous avons dit sur les verres usuels et examiner la question en laissant au problème toute sa généralité. Les verres de quartz et de phosphates sont des exceptions, surtout le second.

Au point de vue chimique, une des premières définitions est celle que donne Dumas dans sa *Chimie appliquée aux Arts* : « Depuis que les recherches de Berzélius ont mis hors de doute le caractère acide de la silice, la composition générale du verre ne peut plus offrir de difficultés : le verre est un véritable sel, un silicate à base de potasse, de soude, de chaux, d'oxyde de fer et d'alumine, d'oxyde de plomb, dans lequel on peut remplacer l'une de ces bases par l'autre, pourvu qu'il reste toujours une base alcaline ». Alors que la Chimie était encore jeune on pouvait croire la question aussi simple, plus tard on a dû s'exprimer avec plus de réticences et reconnaître que le verre était un composé plus compliqué qu'un sel.

(1) *Bull. Soc. chim.*, **1866**, t. V, p. 164 ; *Bull. Soc. Encour.*, **1867**, p. 454.

Dumas a du reste développé ses idées sur la constitution des verres dans ses *recherches sur la composition chimique des verres employés dans les arts* [1]. Dans ce travail il a fait remarquer que bien des verres du commerce se rapprochaient par leur composition d'un trisilicate ou mieux d'un mélange de trisilicates. Sa conclusion était que les verres sont toujours des silicates définis ou des mélanges de silicates définis. Pour lui, il restait à indiquer dans quelles limites il faut se renfermer, quand on veut obtenir un composé vitreux, doué de qualités déterminées. Il terminait en disant que : la question était très compliquée sur laquelle il essaierait d'émettre une opinion plus tard quand il aurait terminé des expériences dont il s'occupait.

L'opinion de Dumas fut appelée à se modifier au cours de ses travaux et son idée primitive de considérer le verre comme sel défini [2] fut totalement abandonnée. Pour lui, le verre n'était plus une combinaison chimique simple, c'était un mélange indéterminé de silicates déterminés.

L'idée de considérer le verre comme un trisilicate ne disparût pas complètement, elle fût reprise au bout d'une vingtaine d'années.

Benrath [3] a considéré les verres comme pouvant être ramenés à une série de types chimiques. Ses résultats sont dus à l'interprétation de nombreuses analyses. Comme Dumas il est arrivé à des trisilicates (en moyenne le rapport $\frac{\text{silice}}{\text{bases}} = 3$), mais il est allé plus loin ; il a cherché dans ses formules représentatives à faire intervenir le rapport des bases. Le verre à glaces doit être considéré, d'après lui comme ayant une composition moyenne comprise entre :

$$Na^2OCaO.\ 6\,SiO^2 \quad \text{et} \quad 5\,Na^2O.\ 7\,CaO.\ 36\,SiO^2,$$

formules qu'il est plus simple d'écrire en se conformant à l'habitude courante dans les travaux de céramique et de verrerie :

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na^2O\\ 0{,}1\ CaO\end{matrix}\right\}\ 3\,SiO^2 \qquad \left.\begin{matrix}0{,}41\ Na^2O\\ 0{,}59\ CaO\end{matrix}\right\}\ 3\,SiO^2$$

en ramenant les bases à former une molécule.

Les verres de Bohême ne diffèrent des précédents que par la substitution de la potasse à la soude :

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\ K^2O\\ 0{,}5\ CaO\end{matrix}\right\}\ 3\,SiO^2 \qquad \left.\begin{matrix}0{,}41\ Na^2O\\ 0{,}59\ CaO\end{matrix}\right\}\ 3\,SiO^2.$$

Avec les verres plombeux, la concordance se maintient et les verres limites ont pour formules :

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\ K^2O\\ 0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}\ 3\,SiO^2 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}0{,}41\ K^2O\\ 0{,}59\ PbO\end{matrix}\right\}\ 3\,SiO^2.$$

Benrath fit également des essais sur les verres barytiques.

Le résultat de ces expériences fût qu'un verre dont l'acidité est de 3 molécules de silice pour une de base formait un bon verre. De sorte que pour la pratique

(1) *Ann. Chim. Phys.* (2), **1830**, t. XLIV, p. 144.
(2) *Comptes rendus*, **1855**, t. XL, p. 1321.
(3) *Handbuch der Glasfabrikation.*

courante on pourrait considérer le verre comme représenté par

$$xA^2O, \quad yEO, \quad zSiO^2,$$

avec les conditions :

$$x + y = 1 : \qquad z = 3(x + y).$$

En plus x et y ne doivent pas varier dans de trop grandes limites.

Weber (¹) a cherché également à établir une formule pouvant représenter le verre. Sa formule diffère un peu de la précédente ; voici comment il l'écrit :

$$xA^2O, \quad yEO, \quad 3\left(\frac{x^2}{y} + y\right) SiO^2.$$

Dans le verre à glaces, x peut varier de 0,6 à 1 ;

Dans le cristal, x devra avoir une valeur comprise entre 1,6 et 2 ;

Dans le verre de gobeletterie, x pourra varier de 0,8 à 1,5.

Cette formule donne une acidité plus élevée que la précédente lorsque les alcalis dominent par rapport à la chaux ou l'oxyde de plomb. Au point de vue pratique, elle mérite attention, mais il ne faut pas néanmoins attacher à ces formules l'importance d'une loi, ce sont des guides simplement. Les exemples ci-dessous vont nous montrer que l'acidité peut néanmoins subir des variations. Un verre célèbre dans la chimie, le verre de Stas, a une acidité plus prononcée que celle que nous indiquons, voici sa composition :

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}25\ R^2O \\ 0{,}25\ Na^2O \\ 0{,}50\ CaO \end{array}\right\} 4\ SiO^2.$$

D'autre part, on fait à Saint-Gobain un bon verre moins acide que notre verre type :

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}6\ Na^2O \\ 0{,}4\ Na^2O \end{array}\right\} 2{,}8\ SiO^2.$$

Zulkowski (²) a étudié également le verre, mais en se plaçant au point de vue strictement chimique. D'après lui, en chauffant de la silice avec un carbonate alcalin il se forme un métasilicate $SiO(OM)^2$; l'orthosilicate ne peut se produire que si l'alcali est en grand excès et si, en même temps, la température est très élevée. Ce n'est pas le cas dans la technique du verre où les quantités de bases employées sont toujours restreintes et par suite ne peuvent contribuer à la formation d'un orthosilicate. Si en présence de l'alcali la silice est en excès nettement déterminé, par exemple si 1, 2, 3, même n molécules de silice réagissent sur 1 molécule d'alcali il va se produire un polymétasilicate, correspondant à un acide bibasique du type $Si^nO^{2n-1}(OH)^2$. La valeur de n variera avec l'acidité du verre.

La même série de phénomènes va se reproduire avec la chaux, c'est un métasilicate de chaux qui va se reproduire quand on chauffera la chaux ou son carbonate ; en présence d'un excès de silice il ne produira, comme plus haut, un polymétasilicate $Si^nO^{2n-1}O^2Ca$.

(1) Tscheuschner, *Handbuch der Glasfabrikation*, p. 38.
(2) *Chemische Industrie*, **1899**, t. XXII, p. 280.

Nous avons déjà signalé qu'un verre employable devait être bibasique, c'est-à-dire renfermer deux bases. Mylius et Forster (¹) ont même insisté sur ce point que le verre était un vrai double silicate dans lequel l'entrée d'un métal bivalent était nécessaire, car un élément de ce genre aidera à la production d'une liaison qui soudera les constituants de la molécule. Le verre ne sera pas formé de deux molécules juxtaposées de polymétasilicates calciques et sodiques :

$$Si^nO^{n-1}\left\langle\begin{array}{c} O \\ O \end{array}\right\rangle Ca \qquad Si^nO^{2n-1}\left\langle\begin{array}{l} ONa \\ ONa \end{array}\right. ,$$

mais bien de la soudure de ces deux molécules comme il suit :

$$Si^nO^{2n-1}\left\langle\begin{array}{c} ONa \quad NaO \\ O{-}Ca{-}O \end{array}\right\rangle Si^nO^{2n-1}.$$

Un verre homogène ne peut être obtenu que sous les conditions suivantes :

1° Les rapports des bases doivent satisfaire à la formule :

$$6\ SiO^2M''O.\ M^{2\prime}O.$$

2° Dans chaque série $M''O$ ou N'^2O ne doit y avoir qu'une seule base (pourtant K^2O et Na^2O peuvent exister simultanément ;

3° Plus le verre est homogène plus il est résistant, donc il y a d'après l'auteur intérêt à satisfaire à ses exigences.

Les verres n'ont pas pratiquement une composition aussi simple que celle que nous indiquons. Un peu d'alumine est renfermée dans tous les verres comme nous l'avons dit, sa présence est utile pour agir contre la dévitrification.

L'existence de polyaluminates analogues aux polymétasilicates est possible. On a le droit de considérer des corps dérivés non pas seulement de l'hydrate normal $Al^2(OH)^6$, mais d'hydrates comme la bauxite $Al^2O(OH)^4$ ou comme le diaspore $Al^2O^2(OH)^2$. Ces polyaluminates ne sont pas connus. En présence de chaux ou de carbonate de chaux l'alumine donne $Al^2O^3.2CaO$:

$$O\left\langle\begin{array}{c} Al.\ O.\ Ca \\ \quad > O \\ Al.\ O.\ Ca \end{array}\right\rangle O.$$

malgré l'auteur adversaire de l'aluminate tricalcique, dont il a été question à propos de la théorie des ciments, il est permis tout aussi bien de supposer qu'il se forme de l'aluminate tricalcique comme l'a indiqué M. Le Chatelier (¹).

D'autre part la silice réagit sur l'alumine et peut former un silico-aluminate complexe.

Nous pourrions aller très loin dans cet ordre d'idées et suivre l'auteur dans tout le développement de ses hypothèses.

Le même raisonnement peut s'appliquer aux borates, phosphates ; il nous conduit en résumé à des formules représentatives intéressantes au point de vue spéculatif, mais discutables en réalité.

(1) Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques (*Ann. des Mines*, **1887**).

Les verres quels qu'ils soient, en somme, pour Zulkowsky sont des sels de polyacides dans lesquels une base d'un métal divalent permet d'effectuer une soudure moléculaire :

$$S^3O^5\langle\begin{matrix}ONa & NaO \\ O-Ca-O\end{matrix}\rangle Si^3O^5.$$

Les idées de Zulkowsky sont surtout théoriques, elles n'apportent pas d'éléments sûrs, spéciaux à l'étude de la structure interne du verre. Ses vues méritent néanmoins d'être mentionnées.

En examinant la question du verre avec des idées plus modernes, nous nous ferons peut-être une opinion plus exacte de ce qu'est le verre.

Imaginons que nous sommes en présence d'un verre d'eau dans lequel nous avons dissous différents sels, supposons maintenant que le tout se solidifie assez rapidement pour qu'aucun des corps dissous ne cristallise, mais qu'il reste dans l'état où il était dans le liquide avant que la masse fluide ne fût devenue solide. Voilà la meilleure image qui puisse nous faire comprendre ce qu'est le verre. Le verre est un mélange de corps, silicatés principalement, qui, lorsque la masse est à l'état fondu, se trouvent à l'état de dissolutions réciproques. Lors du refroidissement, il s'opère une solidification et, pendant que ce phénomène s'accomplit, tous les constituants restent dans leur situation respective. On obtient alors une masse transparente, sans forme déterminée et qui constitue le verre. Si, au contraire, le refroidissement est lent, si la masse a le temps de se solidifier avec production de cristaux, nous nous trouvons dans le cas auquel nous faisions allusion en commençant, le verre se dévitrifie ; la masse totale n'a plus son homogénéité de constitution et la transparence lui fait défaut. Tout se passe comme lorsque de l'eau contenant des sels en dissolution est refroidie progressivement ; on voit se former un précipité cristallin qui, plus tard, si l'abaissement de température est suffisant, finit par être englobé dans l'eau devenue solide à son tour. Dans le verre, comme la matière n'a pas la mobilité de l'eau puisqu'elle est plus ou moins visqueuse, il n'y a pas de précipitation lors de la cristallisation, les cristaux restent simplement enrobés dans l'eau mère qui forme comme un ciment transparent lors de sa solidification.

Cette manière nouvelle de considérer le verre n'a pas reçu une unanime approbation mais elle se répand et, à ce point de vue, les travaux récents de métallographie ont eu certainement une répercussion jusque dans le domaine du verre. Je puis en donner un exemple :

Il y a peu de temps a paru un travail dont l'idée directrice n'est pas exempte d'originalité. MM. Jackson et Rich (1) ont imaginé de traiter le verre à étudier par de l'acide fluorhydrique et d'étudier au microscope la surface de corrosion ainsi produite. Les figures de corrosion sont différentes suivant les verres. Du verre en feuilles, comme celui avec lequel on fait les glaces photographiques, n'a donné aucune trace de structure cristalline. Un verre plombeux leur a montré, au contraire, un aspect tout différent. Leur mémoire peu détaillé donne l'impression d'une ébauche de la question, on y reconnaît surtout une intention d'attaquer le problème, en suivant des voies nouvelles, mais les conclusions précises font défaut.

Il résulte de tout ceci que le problème est difficile et, jusqu'ici, nous avons encore peu de résultats à enregistrer. *(A Suivre)*.

(1) The constitution of glas (*Soc. chem. Ind.*, 1901, p. 555).

L'UNIFICATION

DES MÉTHODES D'ANALYSE

DE L'HUILE D'OLIVE

Par le **Professeur N. Sokoloff.**

La Commission instituée près la Société Impériale russe de technologie, chargée d'étudier la question de l'unification des méthodes servant à déterminer la pureté de l'huile d'olive, et déjà adoptées par les laboratoires de l'Etat, en France et aux Etats-Unis, après avoir approfondi les propositions exposées dans le rapport de M. le Directeur du laboratoire d'essais techniques du Ministère de l'Agriculture à Marseille, daté du 16 octobre 1899, a conclu qu'on pouvait également prendre les mêmes mesures en Russie.

Visant cependant quelques particularités propres aux huiles de provenance nationale, obéissant aussi à certaines autres considérations suggérées par les exigences spéciales des grands consommateurs d'huile, et considérant surtout l'emploi facile et rapide de certaines réactions, précieux lorsqu'il s'agit d'analyser un grand nombre d'échantillons, la Commission, complètement d'accord avec les conclusions de M. Milliau, juge pourtant indispensable, eu égard aux raisons sus-mentionnées, de changer légèrement la rédaction de ce chimiste dans l'énoncé de certaines réactions spéciales.

I. — On doit considérer comme éminemment importante, pour pouvoir ranger l'huile analysée sous un type déterminé, l'épuration de l'huile, dans le but d'en séparer les ingrédients étrangers provenant soit des particularités naturelles au sol, soit du degré de maturité du fruit, du procédé de conservation, etc.

L'épuration de l'huile par le lavage à la solution du sel marin, l'élimination des acides gras libres par une solution alcaline, le traitement à l'eau pure, le filtrage et le séchage sont de mise si l'analyse est faite dans un but scientifique. Ils ne sauraient être appliqués à l'huile considérée comme une marchandise qui doit répondre à des exigences déterminées, la cause des anomalies important peu, qu'elles soient dues au procédé de fabrication, au mode de conservation ou à la falsification.

Pour ces raisons la Commission n'a pu ranger l'épuration préalable de l'huile au nombre des pro-

cédés indispensables dans l'analyse du produit commercial.

II. — Il est désirable que la détermination des poids spécifiques se fasse au moyen de la balance de Westphal en prenant comme unité la densité de l'eau à 15° C. Etant donné certaines particularités des huiles de provenance indigènes (celles du Caucase par exemple), il faudrait, suivant la Commission, augmenter le minimum et porter les limites pour l'huile comestible à 0,914-0,918 et selon la proposition de M. Milliau à 0,913-0,919 et même plus pour les autres.

III. — La réaction décelant la présence d'huiles siccatives, l'épreuve élaïdinique, telle qu'elle est décrite par M. Milliau, ne paraît point supérieure au procédé généralement employé en Russie, et c'est pourquoi la Commission propose de conserver comme procédé l'action sur l'acide azotique et du mercure.

IV. — Comme l'emploi de l'huile d'olive pour graissage de machines délicates est assez répandu, il y a lieu de considérer comme très importante la recherche des acides libres qui doit être faite indépendamment de l'épuration de l'huile. La Commission admet, conformément aux conditions exigées par le ministère de la Marine, un chiffre maximum de 9,94 si l'on emploie la solution alcoolique de potasse, ou de 7,1 si l'on emploie la solution de soude, d'après la méthode de Merz (1) et en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

Ces chiffres correspondent à une teneur de 5 % d'acides gras libres exprimés en acide oléïque. Chez M. Milliau cette opération se rattache à celle de l'épuration.

V. — La fixation de l'indice de saponification qui est égale à la somme des chiffres d'éther et d'acides doit être faite conformément aux indications de Kœttstorfer (2) en admettant une variation de 190 à 196, ce qui répond aux exigences techniques du Ministère de la Marine.

Le procédé préconisé par M. Milliau pour fixer le coefficient d'absorption des acides gras, ne donne pas l'indice de saponification, mais le poids moléculaire moyen des acides gras insolubles dans l'eau exprimé en centimètres cubes d'une solution normale de soude. Attendu que le procédé décèle surtout la présence d'huiles de graines de crucifères, ce qui arrive rarement, la Commission ne l'a point rangé au nombre de ceux qui sont obligatoires.

VI. — La Commission range sous la rubrique de non obligatoires les procédés proposés par M. Milliau tels que : l'élévation de température par le traitement à l'acide sulfurique, la solubilité dans l'alcool absolu, le point de fusion des acides gras et leur titre, c'est-à-dire leur point de solidification. Bien qu'elle ne considère pas ces épreuves comme indispensables, la Commission se fait un devoir de déclarer que chaque fois qu'il y a lieu de les appliquer, il est nécessaire de suivre les indications données par M. Milliau, sauf pour l'établissement du titre qu'il serait désirable de fixer par le procédé Junkoff. (*Annales de la Société* 1899, fasc. 5, p. 297).

(1) *Zeitschr. anal. Ch.*, XVII, 390.
(2) *Zeitschr. anal. Ch.*, XXI, 394.

VII. — La Commission regarde comme des plus importantes la détermination du nombre d'iode. Elle reconnaît la justesse des principes sur lesquels se fonde M. Milliau (1) en recommandant de pratiquer cette opération non sur l'huile même, mais sur les acides extraits de celle-ci par la saponification, telle que l'indiquent Demsky et Morawosky (2) ce qui évite les divergences de résultats provenant de la présence des acides gras libres dans l'huile.

La Commission ne trouve rien à objecter, en principe, au réactif proposé par M. Milliau qui tient séparées les solutions alcooliques d'iode et de sublimé, ainsi que cela est indiqué par Fahrion (*Chem. Ztg.* 1891, XV, 1791) car, s'appuyant sur les données fournies par l'expérience on peut affirmer que les résultats ne dépendent point du réactif employé et sont toujours identiques si l'on observe les précautions indiquées.

Cependant la Commission ne se croit point tenue d'adhérer à la proposition du rapporteur. Cette contradiction, toute d'apparence, s'explique facilement par les considérations suivantes :

La détermination de l'indice d'iode sur les acides gras demande un temps considérable dépensé aux opérations préliminaires : ce qui devient désastreux lorsque, ainsi que le cas se présente ordinairement, on a à statuer sur un grand nombre d'échantillons. Le résultat obtenu directement sur l'huile donne une erreur négligeable dans la pratique si on a soin de tout rapporter à la même unité. (Indice de la trioléine 86, de l'acide oléique 90).

La Commission trouve donc suffisant de s'en tenir à l'épreuve faite sur l'huile et non sur les acides qui en ont été extraits.

Quant aux procédés de saponification et d'extraction des acides, la Commission approuve entièrement ceux de M. Milliau, quand il y a lieu d'y recourir. Prenant d'autre part en considération le manque de stabilité de la solution alcoolique d'iode recommandée par M. Milliau et la constance remarquable du réactif Wahler, qui a de plus l'avantage d'être toujours limpide, ce qui permet un mesurage plus exact, la Commission décide de s'en tenir aux indications de Walher (*Chem. Ztg.*, 1896, XIX, 1786) et fixe à 18 heures le temps de repos nécessaire avant l'emploi du réactif.

VIII. — La Commission adhère entièrement, lorsqu'il s'agit de rechercher dans l'huile d'olive la présence d'autres huiles, à la proposition de M. Milliau de se servir des réactifs qu'il mentionne :

Pour la recherche de l'huile de coton employer la méthode M. Milliau (ol. Gossypü, cottoncel). Une erreur d'impression s'est glissée dans la traduction russe : lire 3 % au lieu de 30 % azotate d'argent.

(1) *Annals de la Soc.* 1900, 347.
(2) *Dinglers J.* 258, 41.

Pour décéler la présence d'huile de sésame (ol. sesami, sesam œl) se servir de la réaction Baudouin (*Ztsch f. d. Ch. Grossgew.*, 1878-771) telle que M. Milliau l'a rédigée dans le compte rendu (106-550) et dans son rapport (*Annales de la S. I. T. R.*, 1900, 347).

Pour la recherche de l'huile d'arachides (ol. arachidis, Erdnussœl) et pour la détermination quantitative du mélange, la Commission, sur la proposition de M. Milliau, adopte le procédé de Renard publié dans la *Zeitschrifts für analytische Chemie*, 22.97 et figurant aux *Annales de la S. I. T. R.* 1900, 347.

La Commission, en achevant son travail, tient à déclarer que dans la tâche qui lui incombait, n'entrait point l'obligation de déterminer ni les conditions de recette de l'huile d'olive, ni la composition normale de ce produit, et les limites entre lesquelles peut varier cette composition qui dépend du procédé de fabrication, de la conservation et d'autres causes. Ces diverses questions seront à résoudre ultérieurement. La Commission a étudié le problème qui lui était soumis dans le seul but de trouver, tout en tenant compte des données scientifiques que nous possédons, un compromis aussi utile que nécessaire, permettant de lutter contre les falsifications, sans arrêter le progrès de la science ni porter aucun préjudice aux oléiculteurs de notre pays.

GRAPHITE, ANTIMOINE, CUIVRE
DANS L'HIMALAYA

(*Journal of chemical industry*, **1904**, p. 508)

Il y a un excellent graphite très pure à Lahoul mais les frais d'extraction et de transport en Angleterre mangeraient tous les bénéfices. Les gisements abondants d'antimoine également à Lahoul, sont devenus inexploitables par suite de la baisse de ce métal. La mine de cuivre de Ropa dans le Busahir, située très haut sur un des tributaires du Sutlej est une véritable montagne de minerai de cuivre donnant un rendement de 33 % de cuivre métallique à l'analyse. Malheureusement elle est peu accessible et il n'y a guère de combustible aux environs.

INDUSTRIE MINIÈRE
EN NORVÈGE

(*Trade report*, **1904**, p. 887.)

L'exploitation des mines de cuivre et de pyrites de Trondhjem ont donné de bons résultats pour 1903. Une mine qui n'avait pas été exploitée depuis 200 ans a été rouverte et est très riche. On annonce l'existence de filons de fer de quelqu'importance à Larvik et Sandefjord. On annonce que les [illegible] de molybdénite à Hekkefjord ne sont pas un succès. On a exporté l'année dernière environ 30 tonnes estimées de 150 à 200 £ la tonne. Ces prix ne couvrent pas les frais, aussi la compagnie s'occupe-t-elle maintenant des ferromolybdènes, qui, on espère, donneront de meilleurs résultats. Une grande quantité de cuivre, de pyrite de fer et de cuivre, environ 63 446 tonnes évaluées à 139 500 £, ont été exportées de Bodö en 1903.

Le nombre total des usines minières travaillant à la fin de 1902 est considérée comme étant de 37 employant 3 550 ouvriers, donnant une production dont la valeur totale est d'environ 310 000 £.

PRODUCTION DU ZIRCON
AUX ETATS-UNIS

(*Journal of the society of chemical Industry*, sept. **1904**, p. 917)

La production et la vente du zircon s'est élevée à 3 000 livres (de 453 grammes) l'année dernière. Ce minéral est employé aux mêmes usages que la monazite. Toute la production venait de deux mines à Zirconia, comté de Henderson dans la Caroline du Nord. Le zircon se trouve dans un dyke de pegmatite qui a environ 100 pieds de large et qu'on peut suivre pendant près de 14 milles. On l'exploite à deux endroits : la mine Freeman près de son extrémité sud-ouest et la mine Jones près de l'extrémité nord-est de ce dyke. Etant donné le débouché assez faible de ce minerai, il n'y a pas d'exploitation régulière. Mais les cristaux sont extraits du sol en assez grande quantité par des femmes et des enfants.

PRODUCTION MONDIALE DU CUIVRE

Voici, d'après H. R. Murton et C°, de Londres, quelle aurait été la production mondiale du cuivre en 1902 et 1903 exprimée en tonnes métriques :

	1902	1903
Colonie du Cap	4 450	5 230
Japon	29 775	31 360
Australie	28 640	29 000
Autriche	1 015	1 055
Hongrie	485	330
Angleterre	480	500
Allemagne	21 605	21 205
Italie	3 370	3 100
Norwège	4 565	5 915
Russie	8 675	10 320
Espagne et Portugal	49 790	49 740
Suède	455	455
Turquie	1 100	1 400
République Argentine	240	135
Bolivie	2 000	2 000
Chili	28 931	30 930
Pérou	7 580	7 870
Canada	17 485	19 320
Mexico	35 785	45 315
Terre-Neuve	2 000	2 060
Etats-Unis	292 870	298 650
Total	541 870	565 820

CONSOMMATION DU CARBURE DE CALCIUM DANS LE MONDE

Il existe actuellement 66 fabriques de carbure de calcium, savoir :

16 en Allemagne et en Suisse ; 8 en Autriche ; 2 en Espagne ; 11 aux Etats-Unis et aux Canada ; 1 en Angleterre ; 5 en Italie ; 8 on Norvège ? 1 dans la République Argentine et 14 en France.

Ces 66 usines produisent par an 88 000 tonnes de carbure et de consommation atteint 86 000 tonnes ; leur puissance de fabrication peut être doublée ou même triplée.

Le tableau ci-dessous indique la consommation et la production annuelle de chaque pays :

Pays	Consommation (tonnes)	Production (tonnes)
Allemagne et Suisse	18 000	12 000
Italie	17 030	22 000
Etats-Unis et Canada	16 500	18 000
France	14 000	15 000
Espagne	5 000	5 000
Angleterre	3 000	1 000
Autriche	3 000	3 000
Amérique du Sud	2 500	1 000
Australie	2 000	—
Suède	1 000	6 000
Belgique et Hollande	1 000	—
Egypte, Indo-Chine, Inde	1 000	—
Norvège	500	5 000
Autres pays	1 500	—

BIBLIOGRAPHIE

Traité élémentaire de physico-chimie, par M. L. Pozzi-Escot, 1 vol. in-8 de 625 pages avec fig. Prix relié 20 francs. Paris, librairie polytechnique de Ch. Béranger.

Ce livre diffère un peu des traités de chimie physique publiés jusqu'ici par l'introduction d'une quantité plus considérable de données physiques. Voici du reste l'ordonnancement des chapitres :

I. Unités et mesures. — II. Lois fondamentales ; nombres proportionnels. Théorie atomique et poids atomiques. Formules et équations chimiques. — III. Propriétés et lois générales de l'état gazeux. — IV. Chaleurs spécifiques. — V. Classification des éléments. — VI. Propriétés générales des liquides. — VII. Détermination des poids moléculaires. — VIII. Complexité moléculaire. — IX. Phénomènes de dissolution, de fusion et de solidification des corps simples et des mélanges. Lois générales de la dissolution. — X. Propriétés générales de la matière à l'état solide. Cristallographie et isomorphisme. — XI. Transformations thermochimiques. — XII. Les radiations lumineuses et leurs propriétés chimiques. Théories modernes. — XIII. Isométrie. Doctrine stéréo-chimique. Doctrine de la labilité. — XIV. Influence de la composition et de la constitution sur les propriétés générales des corps. — XV. Relations de la mécanique avec la chimie. Equilibre des systèmes chimiques. Etudes théoriques des réactions. — XVI. Phénomènes électrolytiques. — XVII Application de le théorie des ions. Les principes scientifiques de la chimie analytique. — XVIII. Théories générales des phénomènes de fermentation.

L'auteur n'a pas eu l'intention d'écrire un état complet de la physico-chimie actuelle, il s'est borné, comme il le dit dans sa préface, à donner les notions indispensables aux chimistes peu familiers avec les mathématiques supérieures en rédigeant son traité sous une forme simple et concise pouvant le mettre à la portée de tous.

Les accessoires des chaudières, par Georges Franche, Ingénieur A. et M. et E. C. P. 1 vol, in-8 raisin de 384 pages, avec 179 gravures dans le texte. Broché, 8 francs. (Envoi franco contre timbres ou mandat-poste, Henri Paulin et Cie, libraires-éditeurs, 21. rue Hautefeuille, Paris (VIe).

Dans les 380 pages de ce volume, l'auteur s'est appliqué à donner un véritable *Manuel de la chauffe*, que pourront utilement consulter les *Chefs-Mécaniciens* pour tout ce qui concerne la pose et l'entretien des appareils formant l'*habillage* d'une chaudière quelle qu'elle soit. Les *Ingénieurs* et les *Industriels*, qui ont le plus grand intérêt à être au courant de toutes les circonstances qui peuvent se produire en cours de marche et des perfectionnements récents, en tireront également grand profit et pourront réaliser quelques économies sur le chapitre de la *Conduite des Générateurs*.

L'ouvrage se termine par la publication intégrale des *lois, décrets* ou *instructions ministérielles* qui régissent aujourd'hui les *Appareils à vapeur*, et il donne également le programme des examens pour le *brevet de mécanicien*.

Eléments de Sidérologie, par Hanns Baron von Jüptner, professeur à l'Ecole des Mines de Leoben. — Traduction française par E. Poncelet et A. Delmer. — In-8° de 337 pages avec 91 fig. — Prix 18 francs. t. I. — Paris. Ch. Béranger, éditeur, 21, rue des Saints-Pères, et Liège, rue de la Régence, 21.

Le nom de Jüptner est trop connu pour qu'il soit utile de faire l'éloge de l'ouvrage. L'auteur est un spécialiste d'une autorité si reconnue, que l'on peut savoir par avance qu'un livre émanant de lui est un ouvrage instructif plein de vues originales.

La Sidérologie est cette science qui, non seulement, détermine la composition intime morphologique et chimique des alliages du fer, mais qui recherche, en même temps, la façon dont cette composition se trouve modifiée par les circonstances extérieures et qui établit les relations existant entre cette composition et les propriétés physiques et mécaniques de ces alliages.

Le tome I qui vient de paraître renferme l'exposé des éléments les plus importants de la Sidérographie.

Nous allons trouver tout d'abord des chapitres préliminaires initiant le lecteur aux propriétés des solutions et aux principes essentiels de la théorie des solutions : alliages, pression osmotique, rapports entre la pression osmotique et les autres propriétés des solutions, solutions solides, solubilité, diffusion, conductibilité et dilatation. Avant de passer à l'étude immédiate des alliages de fer, l'auteur a développé dans le second chapitre la partie micrographique. Nous y trouvons traités : la structure micrographique ; les constituants ; la relation entre la composition micrographique, la teneur en carbone et le traitement thermique des alliages du fer ; la texture micrographique des scories.

Dans le troisième livre nous abordons la partie la plus importante de l'ouvrage : la composition chimique des alliages du fer. On y passe en revue : le rôle du carbonne comme constituant, soit libre ou combiné ; les constituants des alliages de fer, les théories et les recherches sur le carbonecombiné ; les constituants autres que le fer ; les gaz. La composition chimique des scories est traitée dans le dernier livre.

En résumé, comme le disent les traducteurs dans leur préface, cet ouvrage est le traité classique des nouvelles théories qui ont été émises en ces dernières années sur la constitution du fer et de ses alliages. L'œuvre de Jüptner embrasse le sujet dans son ensemble.

Bulletin du laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts et Métiers, lib. Ch. Béranger, Paris, 15, rue des Saints-Pères et Liège, 21, rue de la Régence.

Le laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts et Métiers a suivi très heureusement l'exemple des laboratoires similaires allemands en publiant un bulletin dans lequel, soit ses propres travaux, soit des publications industrielles sont insérées.

Le numéro 2 du tome I contient un extrait d'un rapport d'une mission donnée au chef de Section des matériaux de construction au Congrès de Chimie appliquée de Berlin (juin 1903). On y trouvera en outre la description de deux usines fabricant du ciment à l'aide des fours rotatifs et des notices sur l'emploi du filtre Beeth pour arrêter les poussières, sur les essais de ciments des fours rotatifs et sur un procédé simple pour discerner une chaux grasse d'une chaux hydraulique.

M. Leduc, le chef de cette section, a publié en plus dans le numéro 3, une intéressante étude sur l'action de l'eau de mer sur les mortiers.

Le numéro 4 est consacré à un travail très étendu de M. Breuil, chef de la section d'essais des métaux. Sous le titre de « contribution à l'étude des relations entre les effets des sollicitations lentes et ceux des sollicitations vives dans le cas des métaux ferreux », il a publié une étude fort documentée de la question et qui ne peut manquer d'intéresser les spécialistes. Ce travail a été présenté au meeting de mai dernier de *The Iron and Steel Institute ;* il est le fruit d'une subvention de M. Carnegie. Il a valu à son auteur une médaille d'or délivrée par cet Institut. La publication est très documentée et accompagnée de planches et figures.

Dans le dernier numéro paru, le numéro 5, MM. Pérot et Fabry ont donné la reproduction d'un rapport sur la nécessité d'établir un nouveau système de longueurs d'onde étalons. Ce rapport a été présenté au nom de la Société française de physique au Congrès International de Physique de l'Exposition de Saint-Louis.

Ce bulletin forme, comme on le voit, une nouvelle publication qui ne pourra manquer de rencontrer de l'intérêt tant par suite de l'originalité des matières insérées que par la compétence des auteurs.

L'Electricité pour tous, par M. Henry de Graffigny, 1 vol. de 320 pages avec 275 gravures, prix 5 francs. — E. Bernard. éditeur, Paris, 29, quai des Grands-Augustins.

M. H. de Graffigny a su réaliser dans l'*Electricité pour tous* le problème de mettre cette science à la portée de tout le monde, avec une très grande clarté, et sans omettre aucune des innombrables applications de cette forme de l'Energie.

Rédigé d'après un plan nouveau très pratique, ce volume qui constitue le premier tome d'une nouvelle collection ; l'*Encyclopédie professionnelle*, se présente comme un véritable traité populaire d'électricité, dont la lecture facile permettra aux personnes mêmes les moins initiées, de comprendre et de suivre depuis leurs débuts tous les emplois qui sont faits aujourd'hui du courant dans les mille industries qui ne sauraient plus se passer désormais de cette force.

Enrichi de près de 300 illustrations, tiré sur papier de luxe, l'*Electricité pour tous* recevra, le même favorable accueil auprès du grand public, que les précédents ouvrages du même auteur, car il répond à un besoin général et constitue le travail le plus complet et le traité de vulgarisation le mieux rédigé qui ait été écrit jusqu'à présent sur l'*Electricité* et ses innombrables applications.

Géométries imaginaires et Géométrie positive, par A. Liasse, un volume in-18° de 72 pages, avec 13 figures dans le texte, broché 1 fr. 50 F. R. de Rudeval, éditeur 4, rue Antoine-Dubois. — Paris (VIe).

Le principe de la parallèle unique ou Postulat d'Euclide, a résisté aux efforts faits jusqu'ici par les géomètres pour le démontrer.

Ceux-ci ont alors montré comment, en faisant des hypothèses à volonté, on pouvait édifier une infinité de géométries différentes, et toutes aussi vraies que la géométrie classique ou euclidienne.

Dans un premier chapitre de critique générale, l'auteur prouve que les géométries non euclidiennes sont seulement des branches de l'Algèbre en langage géométrique, et que la géométrie euclidienne, seule

douée de figures concevables, réalisables et bien déterminées, mérite seule le nom de géométrie.

Dans un second chapitre, il parvient à la démonstration rigoureuse et élémentaire du Postulat d'Euclide par deux voies indépendantes l'une de l'autre, et du Postulat lui-même : 1° en prouvant qu'on peut leur construire des quadrilatères plans de toutes dimensions ayant leurs quatre angles droits ; 2° en démontrant que les triangles équilatéraux de toute grandeur ont le même angle au sommet, d'où l'on déduit la valeur de cet angle, et tout le reste.

Tratado Elemental de Quimica mineral y organica, par A. P. Mora, professeur à l'Université centrale du Vénezuéla et à l'Ecole des mines de Caracas, vol, II, Caracas, lib. Bolivar, in-8° de 532 pages.

Le traité élémentaire de chimie minérale et organique que nous signalons est écrit en langue espagnole. Le volume II qui vient de paraître est consacré à la chimie organique. C'est un ouvrage très complet sous un faible volume et conçu d'après les idées modernes. Il comprend les généralités théoriques indispensables : Substitutions, fonctions, isoméries diverses, stéréochimie, polymerie, tautomerie, nomenclature et classification. L'ouvrage est divisé en deux groupes : Série acyclique et série cycliques. Dans chacune d'elles l'auteur a suivi pour la description l'ordre des fonctions : simples, dérivées, multiples. C'est un traité qui sera le bien venu, certainement, dans les pays de langue espagnole.

La soie artificielle. — Cellulose et fabrication de la soie artificielle, par P. Willems, ingénieur des Arts et Manufactures. Un volume in-8°. — Prix : 4 francs. — Paris, librairie B. Tignol, 53 bis, quai des Grands-Augustins.

Une nouvelle industrie vient de surgir en ces dernières années : celle de la soie artificielle.

C'est un produit nouveau qui ne remplace pas encore complètement la soie animale, mais qui vient avec des qualités différentes, mais incontestables, se placer à côté d'elle.

La production mondiale de la soie naturelle peut être évaluée annuellement à 30 millions de kilogrammes, la production, fin 1904, des fabriques de soie artificielle peut être évaluée à 1 million de kilogrammes par an et elle est, bien entendu, très inférieure à la demande. Le plus grand avenir semble donc réservé à cette industrie naissante.

L'auteur a pensé qu'un livre qui condenserait les recherches faites, jusqu'à ce jour, dans cette voie pourrait rendre de grands services aux nombreux industriels et chimistes qui s'intéressent à cette merveilleuse découverte qui va prochainement transformer une des plus importantes branches de l'industrie textile.

PETITES NOUVELLES

D'après une circulaire du ministre du Commerce, les maisons françaises qui éprouvent des difficultés à l'entrée aux Etats-Unis pour les huiles portant l'étiquette « huile d'olive pure » n'auront qu'à soumettre préalablement leurs produits exportés à l'analyse de M. Milliau, directeur du Laboratoire d'essais techniques de Marseille. Les certificats délivrés par ce Laboratoire et visés par le Consul des Etats-Unis à Marseille constitueront dans la pratique, et sauf des circonstances exceptionnelles, une présomption éminente de la pureté des huiles qu'ils accompagneront. Ceci d'accord avec M. Wiley, chef du bureau fédéral de chimie, à la suite d'une démarche de notre Ambassadeur à Washington.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur, Chef de Fabrication et Chef de Laboratoire dans grosse industrie chimique au courant de l'installation industrielle, montage d'usine et installation électrique, cherche emploi analogue.

S'adresser aux Bureaux du Journal. E.

CHIMISTE diplômé de la Faculté des Sciences de Paris, 24 ans, cherche emploi dans l'industrie.

Ecrire H, 18, Bureau du Journal.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 47 ans, 24 ans de pratique comme Chimiste et Directeur d'Usines, Lauréat de la Société Industrielle de Rouen, Médailles d'Or, Rouen-Bruxelles. Paris, E. U. de 1900. Produits pharmaceutiques. Petits produits chimiques. Couleurs minérales et végétales, etc., désire situation analogue ou Chimiste-Conseil.

Ecrire : Bureau du Journal, S. G. H. B.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 40 ans, marié et père de famille, s'étant occupé d'industries diverses, telles que : Phosphates, Couleurs, Terres rares, Explosifs, etc., rompu au fonctionnement général des Usines, longtemps sous-directeur dans Société importante, demande situation d'Avenir ou Direction.

Possède les meilleures références.

S'adresser : Bureau du Journal : Initiales L. A. B. 331.

ANCIEN PHARMACIEN de 1re CLASSE, avec titres et références, connaissances variées, connaissant les langues (allemand, anglais, italien), désirerait collaboration ou direction dans une affaire de spécialités, produits chimiques ou pharmaceutiques.

S'adresser au Bureau du Journal. A. P.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

FÉVRIER 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JANVIER 1905
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE FÉVRIER 1905
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LE VERRE

SA NATURE CHIMIQUE — SES PROPRIÉTÉS

Par **M. A. Granger**

(Conférence faite devant la Société chimique de Paris, le 18 juin 1904).

(*Suite et fin*) [1]

II

Comme nous venons de le voir, nous n'avons pas encore toutes les notions voulues sur la nature du verre ; en revanche, nos connaissances sur les propriétés du verre sont assez étendues. Les faits se sont accumulés lentement et leur ensemble forme un bloc imposant.

Malgré son apparente résistance à un certain nombre d'agents, le verre subit des transformations quand il est soumis aux diverses actions physiques et chimiques que nous allons énumérer.

La lumière qui traverse les vitres faites avec des verres décolorés au manganèse, amène à la longue une modification curieuse ; le verre prend une coloration violette prononcée sous l'influence des rayons solaires. En appliquant des écrans sur certaines portions de la surface de la vitre, écrans qui intercepteraient le passage des rayons lumineux, on arriverait avec le temps à provoquer la formation d'une épreuve photographique spéciale, dans laquelle la lumière aurait coloré le verre partout où elle serait venue frapper, lui laissant, au contraire, sa transparence aux places où son action n'aurait pu se produire. Ce serait, en somme, une véritable photographie que nous pourrions ainsi produire, analogue à celle qui a lieu quand nous plaçons une préparation sensible sous un cliché.

La chaleur produit sur le verre des actions très importantes. D'abord, nous avons à enregistrer les phénomènes ordinaires qui se manifestent quand on chauffe la plupart des corps. Il y a changement d'état et le verre passe à l'état liquide, mais ce qu'il y a d'intéressant dans le cas du verre c'est que ce passage ne s'effectue que lentement. Le verre traverse une phase pendant laquelle il a un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide ; il est pâteux. Ce fait n'est pas insolite, il suffit de rappeler le quartz qui, sous l'action de la chaleur, peut devenir pâteux avant fusion complète et le soufre qui présente le phénomène si curieux du soufre mou, phénomène qui a lieu, lui, après la fusion. Y a-t-il polymérisation de composés formant le verre, il n'est pas facile de trancher sûrement ce point, mais cet état pâteux se reproduit également lors du refroidissement du verre liquide. Grâce à cette propriété singulière, le verre peut être travaillé ; chacun de nous sait, en effet, que tout le travail du verre est basé sur la sorte de plasticité que prend le verre quand il est porté à une température convenable.

Mais, indépendamment de la fusion du verre, la chaleur peut occasionner un autre phénomène, la dévitrification. La porcelaine de Réaumur n'est autre chose que du verre dévitrifié intentionnellement sous l'action de la chaleur. Réaumur dévitrifiait le verre en le chauffant dans une caisse en terre placée dans un four à faïence pendant toute la durée de la cuisson. Il remplissait les vases qu'il se proposait de dévitrifier, d'un mélange de plâtre calciné et de sable blanc réduits en poudre fine. La caisse était remplie d'un semblable mélange. Ce sable, ce plâtre, auxquels Réaumur attribuait l'influence d'un ciment, n'avaient pas d'action au point de vue de la dévitrification. Du reste, toute personne qui a fait des tubes scellés sait que le verre chauffé trop fort ou trop longtemps est sujet à se dévitrifier.

La dévitrification peut avoir lieu aussi quand on fait passer un verre d'une façon très lente de l'état liquide au refroidissement complet. Le verre perd sa transparence et se change en une substance semblable à une poterie dont la cassure n'est plus pareille à celle du verre, elle est fibreuse. La dévitrification s'opère d'autant plus facilement, d'après Bontemps, que le verre contient plus de bases terreuses, le verre tend à devenir galeux, puis commence à se dévitrifier si la chaleur n'est pas maintenue suffisamment. Les verres, comme le cristal, se dévitrifient plus difficilement que les verres ordinaires. Bontemps [1] ne partageait pas absolument l'avis de Pelouze qui pensait que l'on augmentait les chances de dévitrification en élevant la teneur en silice ; pourtant il admettait très bien qu'à égalité de chaux c'est le verre le plus riche en silice qui se dévitrifie le plus facilement. Il faut donc tenir compte de ces deux assertions puisqu'elles reposent sur des faits et retenir que, d'une part, l'excès de chaux dans les bases et une acidité exagérée favorisent la dévitrification ; la présence de magnésie, d'autre part, tend à rendre le verre galeux.

La dévitrification est le résultat de la cristallisation du verre. Pelouze a considéré tout d'abord le verre dévitrifié comme ayant même composition que le verre dont il dérivait. La cristallisation était due simplement à un phénomène physique. Plus tard, d'autres données sont venues contredire cette opinion. Péligot [2] en examinant du verre cristallisé, provenant de la verrerie de Blanzy, a admis que les cristaux qu'il avait entre les mains avaient une composition telle que $3SiO^2.2RO$ ou plus exactement $9SiO^2.4CaO.2MgO$. Wieser [3] a donné de son côté des analyses d'un même verre amorphe et cristallisé, il arrive à trouver peu de différences entre eux, résultat contesté par M. Henrivaux [4]. MM. Appert et Henrivaux [5] sont venus montrer plus tard que dans les verres à base de soude et de chaux, c'est la Wollastonite qui se produit ; les verres magnésiens et ferrugineux laissent déposer en plus du pyroxène.

(1) Voir *Mercure Scientifique*, janvier 1905, p. 3.

(1) *Comptes rendus*, **1867**, t. LXIV, p. 228.
(2) *Ibid.*, **1855**, t. XL, p. 1321
(3) *Ibid.*, **1874**, t. LXXVIII, p. 386.
(4) *Dinglers's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 390.
(5) *Bull. Soc., chim.*, **1873**, t. XI, p. 6.

Il peut aussi se former, indépendamment des corps définis que je viens de citer, d'autres cristaux de composition plus ou moins différente, car il faut se rappeler que les circonstances de la formation du verre cristallisé dans les verreries n'ont pas toujours pu être observées avec la rigueur voulue et il n'y a rien de surprenant à ce que des faits en apparence discordants aient été signalés, les conditions des réactions envisagées ne nous étant pas connues.

Incidemment, je me crois obligé de remettre en évidence ce que Dumas pensait du verre dévitrifié. Il écrivait dans sa Chimie appliquée aux Arts : « Le verre dévitrifié peut remplacer la porcelaine dans tous ses usages. Ainsi, pour les besoins de la chimie, on peut en faire des tubes, etc., qui peuvent s'obtenir d'une seule pièce sous mille formes variées que le moulage de la porcelaine ne fournirait qu'avec peine. C'est une industrie à créer et une industrie bien importante, car elle pourrait fournir des vases d'une poterie salubre élégante et d'un prix peu élevé.

« M. Darcet, a fait en verre à bouteilles dévitrifié, des camées, des carreaux d'appartement, des mortiers et des pierres colorées pour la mosaïque, dont les propriétés seront appréciées tôt ou tard. Qu'un fabricant habile monte ce travail avec soin et l'on peut assurer qu'il en tirera profit. »

Il est curieux de voir qu'après un grand nombre d'années la prédiction de Dumas s'est réalisée. La pierre de verre Garchey, d'une part ; l'opaline de la Société de Saint-Gobain d'autre part, touchent au verre dévitrifié par leur nature même. Si tous les usages que leur désirait Dumas ne leur sont pas attribués, du moins ces matières ont des applications et leur apparition peut montrer que des considérations théoriques peuvent très bien susciter des applications pratiques.

Parmi les autres actions que peut subir le verre, nous dirons un mot des actions mécaniques. Le verre est fragile, son peu de solidité est même passé en proverbe. Je n'insisterai pas outre mesure sur la trempe du verre et les résultats qu'elle donne. Le verre chaud plongé dans un bain à température convenable, subit une trempe et acquiert des qualités de dureté exceptionnelles. Cette trempe du verre, quand elle est bien faite, est un avantage, avantage qui serait peut-être à considérer pour les laboratoires si cette question du verre trempé était étudiée à fond. La trempe partielle, inégale, crée des inégalités physiques dans le verre comme l'examen optique permet de le voir. Il est même difficile d'avoir un verre qui ne soit pas trempé légèrement pendant son refroidissement. Les larmes bataviques permettent de se rendre compte justement de la structure singulière que peut prendre du verre dont la trempe est irrégulière. M. de Luynes (1) a montré que l'effet produit par la rupture d'une larme batavique est dû à l'état particulier des couches extérieures. Quand on dissout la queue de la larme dans l'acide fluorhydrique il n'y a pas de rupture, mais en plongeant la larme jusqu'à la naissance du col l'équilibre est rompu et il y a rupture. La larme est formée de couches de verre inégalement trempées mais très dilatées. Ces couches se réunissent à l'origine du col et en détruisant ce col, le point de résistance disparaît et tout le système se désagrège. En usant la larme par le gros bout l'explosion a toujours lieu lorsque l'on est arrivé à peu près à la moitié de l'épaisseur, on rend libres ainsi à une autre extrémité les couches inégalement trempées.

(1) *Comptes rendus*, **1873**, t. LXXVII, p. 346.

La nature du verre devait fatalement provoquer des phénomènes plus ou moins singuliers dans le domaine physique, par suite de la complexité de la structure. Chimiquement, le verre présentera moins de complication, en ce qui concerne ses propriétés car, comme silicate, nous pouvons prévoir ses réactions générales ; le point qui nous intéressera le plus sera de connaître sa manière de se comporter quand nous le soumettrons aux divers agents dont nous faisons usage dans le laboratoire.

L'altérabilité du verre employé pour faire des ustensiles de laboratoire est un fait connu de tous les chimistes. Le verre cède à l'eau, aux acides, aux alcalis un peu de ses éléments.

Les travaux de M. Fœrster nous ont appris que :

1° L'attaque du verre ordinaire par les solutions aqueuses d'acides minéraux ne dépend pas — sauf de rares exceptions — de la nature des acides ni de leur concentration ;

2° L'action des solutions aqueuses d'acides n'est due qu'à l'eau qu'elles renferment ;

3° Le rôle des acides, dans ce cas, consiste simplement à neutraliser les alcalis mis en liberté et amenés à l'état dissous ;

4° Les dissolutions aqueuses d'acides minéraux attaquent moins fortement le verre que ne le fait l'eau pure ;

5° Les verres très calcaires ou très plombeux sont fortement attaqués par les dissolutions acides et le degré d'attaque dépend de la nature de l'acide aussi bien que de sa concentration ;

6° Les verres calcaires ordinaires sont moins fortement attaqués par l'acide sulfurique bouillant que par l'eau bouillante ;

7° Les vapeurs d'acide sulfurique attaquent fortement le verre à haute température, en donnant des sulfates alcalins. Dans ces conditions la surface du verre est nettement altérée ;

8° Le verre peut s'effleurir sous l'action décomposante de la vapeur d'eau atmosphérique. Quant à l'acide carbonique, il agit non pas sur le verre lui-même, mais sur les produits de sa décomposition provenant de l'action antérieure de l'air humide ;

9° L'acide carbonique sec n'a aucune action sur le verre bien sec ;

10° Il semble que l'eau ne soit absorbée par le verre que par suite d'une véritable combinaison chimique ;

11° Pour les verres de bonne qualité, effleuris sous l'action de l'eau ou de l'air humide, le changement de composition à la surface est absolument négligeable ;

12° L'action de l'eau sur une surface de verre effleurie est, au début du contact, un peu plus forte que sur la surface lisse ; après quoi elle redevient sensiblement la même.

Ces observations s'appliquent au verre dans les conditions ordinaires d'emploi ; quand il s'agit de verre surchauffé fortement dans lequel circule des vapeurs acides, on constate alors que la corrosion peut être très développée. J'ai eu l'occasion, personnellement, de constater l'action particulièrement nuisible de chlorures volatils, comme ceux de phosphore, d'arsenic, d'antimoine.

A côté du nom de Foerster, il est juste de citer ceux de Kohlrausch, de Mylius. M. Mylius est l'auteur de recherches particulièrement intéressantes, et les personnes désireuses d'avoir une idée plus développée de la question de l'altérabilité du verre, sans vouloir parcourir tous les mémoires publiés par ce savant, pourront se reporter à la communication qu'il a faite au Congrès de chimie appliquée à Berlin, en 1903, sur la classification des verres à usage chimique ; elles y trouveront des données que je ne puis reproduire ici, mais qui seront suffisantes pour leur faire voir rapidement le problème et les recherches qu'il a suscitées.

Un mot, sur la manière dont on peut juger de l'attaque d'un verre à la surface, ne me paraît pas superflu. On fait une solution de 0,1 gr. d'iodoéosine ($C^{20}H^{8}I^{4}O^{5}$) dans 100 centimètres cubes d'éther saturé d'eau. Sur la surface du verre à essayer, on applique alors de la solution d'éosine et on laisse agir 24 heures. La surface se colore plus ou moins en rose et donne par cela une idée du degré d'altérabilité du verre par l'eau froide.

Nous avons vu plus haut que dans la décomposition du verre par l'eau la dissolution des alcalis joue un rôle principal. MM. Mylius et Foerster ont pensé alors à opérer la mesure de l'attaque au moyen d'un titrage. Il ne s'agit plus ici de grandes quantités de substances en présence ; il y a peu d'alcalis passés en dissolution. La méthode repose alors sur l'emploi de liqueurs millinormales sulfuriques ; le titrage peut se faire encore avec netteté. Les liqueurs ainsi diluées peuvent se conserver pendant un temps suffisant pour effectuer des mesures ; leur dilution est telle qu'à chaque centimètre cube correspond 0,031 mgr., de Na^2O ou 0,047 de K^2O. L'agent indicateur coloré est l'éosine iodée.

L'essai technique, d'après ces auteurs, comprend un traitement du verre pendant 3 jours au début, puis 7 à 20° ; c'est sur le liquide résultant d'une seconde attaque de même durée que s'effectuera le titrage. Le premier traitement a eu pour but de dégager la surface du verre, des produits d'une altération superficielle possible. Cet essai est suivi d'un essai à 80° pendant 3 heures.

Au lieu d'un titrage, on peut ramener le problème à la détermination d'une résistance ; la variation de résistance de l'eau en contact avec du verre indiquera indirectement la marche de l'attaque du verre par l'eau. Tout récemment, cette question vient d'être reprise par MM. F. Haber et Schwenke. Sous ce titre. « Sur la détermination électrochimique de l'altérabilité du verre (1), contribution à une étude chimique du verre », ces auteurs ont présenté un travail dans lequel ils étudient ce que devient la résistance d'eau contenue dans une bouteille maintenue à température donnée. Ils ont trouvé que la vitesse moyenne de solubilité du verre était presque constante dans leurs expériences ; elle a une valeur différente suivant les verres.

Une autre série d'expériences pourrait servir encore, au besoin, à étudier l'attaque des verres. M. Lindet a signalé que dans une fiole de verre dans laquelle on opère l'inversion du sucre, il y a dissolution d'une quantité de matières alcalines suffisante pour retarder ou même arrêter la formation du sucre interverti (2).

Le verre utilisé dans les laboratoires n'est pas le seul à montrer peu de résistance aux actions extérieures. Dans les verres de composition défectueuse, trop alcalins et par suite insuffisamment calcaires, il y a hydratation de la surface, écaillage, et la surface devient mate. D'après Splitberger (3), on reconnaît de semblables verres en faisant tomber à leur surface une goutte de chlorure de calcium fondu. Un verre irréprochable ne laisse voir aucune tache ; l'haleine seule la décèle. Un verre défectueux est immédiatement fendillé, opalisé ; l'attaque se distingue au toucher. Vogel et Reischauer (4) ont vérifié l'exactitude du fait. Dans les parties écaillées le verre peut absorber 10-12 % d'eau. La température du bain-marie suffit pour produire cet accident. L'immersion de pareils verres dans des solutions salines — azotates de zinc ou d'argent — détermine l'écaillage et l'opalisation. Il se forme un silicate hydraté.

III

La composition élémentaire d'un verre une fois connue, est-il possible avec ces seules données d'en déduire quoi que ce soit sur ses propriétés ? Y a-t-il des relations immédiates entre la composition chimique et les propriétés ? On peut répondre à ces questions par l'affirmative, les travaux effectués dans ce sens et les progrès réalisés jusqu'ici le permettent.

Je ne reproduirai pas ici, même en abrégé, ce qui a été fait à ce point de vue, je me contenterai de prendre parmi les propriétés physiques celles qui sont les plus simples à envisager, comme exemple.

Fusibilité. — M. Grenet (6) a fait une série de mesures sur divers composés vitrescibles, entre autres des verres véritables. Malheureusement la composition des verres qu'il a examinés n'était pas toujours connue, aussi est-il difficile de tirer des conclusions permettant de relier la fusibilité à la composition chimique d'une façon quelconque.

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1904**, t. X. p. 143.
(2) *Comptes rendus*, **1904**, p. 508.
(3) *Zeitschrift für Elektrochemie*, **1904**, t. X, p. 143.
(4) *Poggendorf's Annalen des Physik.*, t. LXXXII, p. 453.
(5) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLII, p. 181.
(6) *Bull. Soc. Encour.*, **1898**, p. 1507.

Les montres fusibles de Seger fournissent bien quelques indications sur la marche de la fusibilité dans les silicates, il n'est pas facile néanmoins de transporter directement les résultats qu'elles fournissent dans la verrerie. Leur examen nous dit en somme que la fusibilité d'un silicate :

$$\left.\begin{array}{l} xK^2O \\ yCaO \end{array}\right\} zAl^2O^3rSiO^2$$

diminue :

1° Quand on augmente son acidité ;

2° En introduisant une plus grande quantité d'alumine ;

3° En supprimant les bases alcalines et alcalino-terreuses.

MM. Kochs et Seyfert [1] ont établi une formule compliquée, mais que je n'hésite pas à citer.

$$q = \frac{\frac{T}{102 \times F}}{\frac{60}{K} \times \frac{102}{T}} \quad \text{où } F = \left(\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \dots \frac{N}{M_n}\right)$$

qui devient

$$q \frac{173{,}4\,F.\,K}{T^2}$$

dans laquelle : q est le quotient réfractaire ; K la teneur en silice ; T la teneur en alumine, A, B, C, N la teneur en matières jouant le rôle de fondants ; M_a, M_b, M_c les poids moléculaires correspondants.

Si maintenant on désire amener un silicate à une fusibilité déterminée pas une modification de composition, l'équation s'y prête.

Cette formule n'est pas entrée dans la pratique ; réétudiée et simplifiée, elle pourrait peut-être donner des indications utiles.

Poids spécifique. — Si a_1, a_3, a_2 représentent en centièmes la teneur des composants du verre et z_1, z_2, z_3 des coefficients spéciaux pour chaque corps, on pourra calculer le poids spécifique S d'une manière approchée en écrivant :

$$\frac{a_1}{z_1} + \frac{a_2}{z_2} + \frac{a_3}{z_3} + \quad + \frac{a_n}{z_n} = \frac{100}{S}.$$

L'erreur a varié dans une série de déterminations de + 10 % à — 4,0 %.

Chaleurs spécifiques des verres. — De la composition d'un verre on peut déduire la chaleur spécifique de ce verre. Winkelmann [2] a étudié 18 sortes de verres de composition connue, fournis par le laboratoire d'Iéna. Les chaleurs spécifiques ont été déduites d'après la règle de Wœstyne :

$$C = \frac{N_1A_1C_1 + N_2A_2C_2 + \dots}{N_1A_1 + N_2A_2 + \dots}.$$

C est la chaleur de la combinaison ; C_1C_2 désignent les chaleurs des éléments ; A_1A_2 les poids atomiques des mêmes éléments ; N_1N_2 le nombre des atomes de chaque élément contenus dans la combinaison.

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1901**, t. XXIX, p. 270 ; *Moniteur Scientifique*, **1902**, p. 81.
(2) *Annalen der Physik und der Chemie*, **1893**, p. 401.

D'après cette formule on calcule, au moyen des chaleurs atomiques déterminées, les chaleurs atomiques des constituants des verres :

En portant ces valeurs dans la formule :

$$C = \frac{p_1K_1 + p_2K_2 + \dots}{p_1 + p_2 + \dots},$$

K_1K_2 étant les chaleurs spécifiques des constituants, $p_1\,p_2$ les poids relatifs de ces constituants dans le verre examiné, on obtient les chaleurs spécifiques calculées.

La comparaison des nombres trouvés et calculés a montré que la chaleur spécifique d'un verre peut se calculer au moyen des chaleurs spécifiques de ses constituants avec une assez grande approximation, l'erreur moyenne étant à peine de 1 %.

Elasticité. — La formule empirique suivante a été vérifiée avec assez d'exactitude. Ecrivons :

$$E = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots$$

Nous aurons la valeur du coefficient d'élasticité en remplaçant a par sa teneur en centièmes dans le verre et x par un facteur variable avec chaque corps. On pourrait également calculer la dureté.

La *conductibilité pour la chaleur* et la *dilatation* ont été l'objet de recherches analogues ; je me contente de les signaler [1].

Me voici arrivé au terme de cette conférence ; je souhaite, lecteurs, que vous ne l'ayez pas trouvée trop longue. Le sujet choisi était forcément un peu aride, il embrassait des questions qui n'ont pas reçu de solutions complètes, quoique anciennes, et qui n'ont jamais été étudiées que par un nombre restreint de chercheurs. Il m'a semblé que la Société chimique s'intéresserait à ce qu'est présentement la chimie du verre et j'ai cherché à donner une vue d'ensemble des idées actuelles sur le verre et des travaux qu'il avait motivés. Peut-être que la fabrication du verre, surtout envisagée dans ses derniers perfectionnements, eût été plus récréative, mais, devant parler à des chimistes, je n'ai pas craint de prendre, dans le verre, la partie la moins attrayante, persuadé que l'étude scientifique du verre, qui a déjà amené tant de progrès, grâce surtout au laboratoire d'Iéna, ne pourrait que progresser si l'on cherchait à la rendre plus familière aux hommes de science.

LE SOUFRE DE SICILE

(The Engineering and Mining Journal, **1904**, p. 524)

Il y a peu de branches dans l'industrie minière, qui, avec une importance égale, soit aussi profitable que celle du soufre en Sicile. Favorisée du plus grand gisement du monde entier, exploité par une puissante compagnie, la Sicile est dans une situation unique qui lui permet de satisfaire la plus grosse part de la consommation en faisant son propre prix. On exporte annuellement pour satisfaire cette consommation plus de 475 000 tonnes. La compagnie Anglo-Sicilian-

(1) WINKELMANN et SCHOTT, *Annalen der Physik und Chemie*, **1893**, t. XLIX, p. 401 ; **1894**, t. LI, p. 697.

Sulphur C°, ayant augmenté considérablement les prix depuis son organisation en 1896, les gains ont augmenté en conséquence, permettant de donner de bons dividendes aux actionnaires. Une des caractéristiques de la manière d'agir de la compagnie est l'accumulation sans précédent du stock en dépôt en Sicile, se montant au 31 décembre 1903 à 361 220 tonnes c'est-à-dire une avance de près d'une année d'exportation. Pour parer à une éventuelle dépréciation des stocks de soufre, il y a un fond de réserve auquel a été ajouté, à la fin de l'année fiscale qui se termine le 31 juillet 1903, près d'un tiers de l'augmentation des bénéfices nets. A cette date ce fond de réserve se montait à 96 400 £, ce qui donnait plus de 7 fr. 50 par tonne de soufre en magasin.

Les plus grands consommateurs du monde sont de beaucoup les Etats-Unis, qui absorbent chaque année près d'un tiers de l'exportation de la Sicile. En 1903 cette contrée a reçu 155 996 tonnes dont 121 845 tonnes, de la bonne seconde quantité non mélangée, étaient prises surtout par les fabricants de pâte sulfurée et 34 151 tonnes par les fabricants d'acide et autres. Il est intéressant de mentionner ici que le prix élevé demandé pour les soufres pendant ces dernières années a beaucoup encouragé la consommation des pyrites de soufre bon marché.

En 1903 les pyrites indigènes et importées fournissaient près de 60 % du soufre employé dans ce pays-ci (Etats-Unis), alors qu'en 1896, l'année du contrat Sicilien, la proportion était de moins de 50 %. Durant cette période les consommateurs ont été obligés de payer de 5 à 6 $ (25 à 30 fr.) et plus pour le soufre brut. On peut se faire une idée de l'importance du marché Américain en calculant le maniement d'argent qui s'y fait; quelque chose comme 7 500 000 $ (37 500 000 francs) dont la plus grande partie va à la Sicile. Il est également intéressant de constater que la somme de 1 500 000 $ (7 500 000 fr.) a été dépensée comme fret pour le transport à travers l'océan de la pyrite et du soufre importé aux Etats-Unis l'année dernière.

Le commerce d'exportation du soufre de Sicile est exposé en tonnes dans le tableau suivant :

Destination	1902	1903	Changement en :
Autriche	19,086	17,926	— 1,160
Belgique	12,323	15,233	+ 2,910
France	67,249	74,372	+ 7,123
Allemagne	25,906	32,553	+ 6,647
Grèce et Turquie	20,548	22,133	+ 1,575
Hollande	8,648	5,157	— 3,491
Italie	45,603	45,572	— 31
Russie	17,295	15,068	— 2,227
Scandinavie	24,918	28,292	+ 3,374
Espagne et Portugal	12,863	18,163	+ 5,300
Angleterre	25,477	19,210	— 6,267
Etats-Unis	168,919	155.996	— 12,923
Autres pays (1)	18,484	25,833	— 7,349
Total	467,319	475,508	+ 8,189

(1) En 1903 : Australie 4,756 ; Canada 808 ; Indes Orientales 3,182 ; Afrique du Nord et du Sud 9,393 ; Amérique du Sud 2,357 ; Suisse, Roumanie, Bulgarie, Malte, Egypte, Syrie et Asie 5,337 : Total 25,833 tonnes.

L'augmentation de l'exportation en 1903 est relativement faible si nous considérons la grande diminution d'achats faits par la Grande-Bretagne et les Etats-Unis.

Voici les prix de vente par tonne en 1903 :

Qualité du soufre	Le plus haut Sh. (1) d.	Le plus bas Sh. d.	Moyenne de l'année Sh. d.
Meilleur seconde non mêlée en tas	83,9	80 9	82,6
Meilleur seconde non broyée en sac	89,6	87,6	88,6
Meilleur troisième en tas	79,9	78,0	79,2
Troisième courante en tas	79,0	76,9	77,9
Bloc raffiné en tas	88,6	85,9	87,5
Canon raffiné en sacs	94,9	92.9	93,10
» » » barils	100,0	96,9	98,6
» » baton dimension ordinaire caisse	103,9	101,9	102,11
Canon raffiné baton dimension petite caisse	106,6	103,9	104,9
En fleurs sublimé, pur sacs	108,6	103,6	106,2
» » courant sacs	99,9	97,0	98,5
En fleurs sublimé, commercial sacs	94,9	92,3	93,3

Si on compare ces chiffres à ceux de 1902, on voit que les prix ont notablement augmentés, excepté les secondes bruts qui sont un peu moins prises en partie à cause de l'introduction sur le marché des secondes broyés et aussi au meilleur état de la qualité des bonnes troisièmes.

Il n'y a guère d'espoir de voir baisser les prix. Le contrat avec la Sicile expire au début de 1906. Considérant que la compagnie a la main sur 85 % de la production totale et a fait d'excellentes affaires pendant près de 8 ans, il est probable qu'elle demandera le renouvellement du contrat, bien qu'il puisse y avoir de l'opposition de la part de certains producteurs qui espèrent obtenir de meilleures conditions.

PURETÉ DES PRODUITS ALIMENTAIRES

(*Journal of the Society of chemical industry* **1904**, p. 393)

Une loi du Congrès votée en 1902 aux Etats-Unis, autorise le ministre de l'agriculture à établir des étalons de pureté pour les produits alimentaires. Ceci est maintenant un fait accompli par le ministre, après avoir pris conseil d'experts et des autorités constituées. Le fait est publié pour servir de guide aux cours de justice et aux fonctionnaires des différents états. On donne la définition de la viande, partie comestible saine, apprêtée et convenablement préparée d'un animal en bonne santé au moment de l'abattage. La viande fraîche est de la viande d'animal fraîchement abattu ou conservée seulement par réfrigération, Les viandes salées, aux pickles, fumées sont des viandes non mélangées, conservées au moyen de sel, de sucre, vinaigre, épices ou de la fumée, employés séparément ou ensemble. Le lard est défini comme étant le gras fondu frais d'un porc abattu en bonne santé. On appelle barde de lard le gras fondu à des températures modérées, de l'intérieur de l'abdomen du porc, en excluant celui qui adhère à l'intestin. Le lard neutre

(1) Sh = Shilling = 1,25 fr. d = penny = 0,10 fr.

est celui fondu à basse température. Le lard étalon ne doit pas être rance, ni contenir plus de 1 % de substances non grasses autres que des acides gras. Le lait est la sécrétion lactée obtenue en trayant complètement une ou plusieurs vaches en bonne santé, convenablement nourries et gardées; est exclu le lait qui est obtenu 15 jours avant ou 5 jours après que la vache a velé. Le lait ne doit pas contenir moins de 12 % de matière solide totale, ni moins de 8,5 % de solides non gras, ni moins de 3,5 % de matière grasse du lait. Le lait écrémé ne doit pas contenir moins de 9,5 % de matière solide du lait. Ce lait écrémé est un lait dont une partie ou la totalité de la crème a été enlevée. La crème est définie comme étant cette partie du lait, riche en matière grasse butyreuse, qui monte à la surface du lait quand on le laisse reposer ou en est séparé par la force centrifuge. Le lait étalon ne doit pas contenir moins de 18 % de matière grasse du lait. Le beurre est défini comme étant le produit obtenu en rassemblant d'une manière quelconque la matière grasse du lait frais ou caillé ou la crème, en une masse qui contient aussi une petite portion des autres constituants du lait, avec ou sans sel.

Deux lois votées au Congrès en 1886 et 1902 permettent d'ajouter une matière colorante. Le beurre étalon doit contenir au moins 82,5 % de matière grasse du beurre. Le beurre rajeuni est un produit obtenu en fondant le beurre et le retriturant sans l'addition ou l'emploi de substances chimiques ou autres sauf du lait, de la crème ou du sel. L'étalon de beurre rajeuni doit contenir au moins 82,5 % de matière grasse du beurre et moins de 16 % d'eau. Le fromage est le produit solide obtenu par la coagulation de la caséine du lait au moyen de la présure ou des acides avec ou sans addition de ferments et d'assaisonnements. Par une loi du Congrès de 1896 le fromage aussi peut contenir de la matière colorante. Le fromage à pleine crème est le fromage obtenu du lait dont aucune matière grasse n'a été enlevée. Le fromage de lait écrémé est un fromage fait avec un lait dont une portion quelconque de matières grasse a été enlevée. Le fromage de crème est un fromage fait avec du lait et de la crème, ou avec du lait ne contenant pas moins de 6 % de matières grasses. Le fromage de lait complet ne doit pas contenir moins de 50 % de matière grasse du beurre dans la substance exempte d'eau. Le petit lait est le produit restant après avoir enlevé la matière grasse et la caséine dans la fabrication du fromage. Le kumiss est du lait de jument ou de vache ayant subi une fermentation alcoolique avec ou sans addition de sucre (sucrose). Des étalons sont aussi établis pour le sucre, les produits du sucre, les produits du glucose, les condiments et les boissons.

LA PRODUCTION D'HUILE DE RICIN

(*The Pharmaceutical journal*, juil. **1904**, p. 40.)

L'huile de ricin est fournie par une plante (*Ricinus communis*) qui pousse dans tous les pays chauds. C'est une plante très vivace et qui pousse presque sur n'importe quel sol et dans n'importe quelle situation. Elle atteint après avoir été semée une grande hauteur en une seule saison. Les graines doivent être plantées en rangs espacés de 6 pieds et séparées de 4 pieds dans chaque rang. Les graines doivent être trempées dans l'eau chaude pendant 24 heures avant d'être semées. Dès que la plante sort du sol, la culture devient pareille à celle du blé, du coton ou du tabac.

Quand les cosses sont mûres, elles éclatent et projettent les graines dans toutes les directions. Il faut donc prendre des mesures spéciales pour les moissonner. Quand on voit que les cosses commencent à devenir brunes, on coupe les tiges qui les portent et on les porte sur une aire de terre dure très propre, qu'on peut entourer de fer galvanisé. On y laisse les tiges en les retournant de temps à autre jusqu'à ce que les cosses se soient vidées. On sépare alors les cosses par le vannage, et on rassemble les graines qu'on met dans des sacs. On ne doit sous aucun prétexte les laisser se mouiller. Ce travail est si peu pénible, qu'il peut être fait par des enfants.

La récolte de grains varie de 20 à 30 boisseaux par acre. On en extrait l'huile par une presse soit hydraulique, soit à vis ou à levier. L'huile de ricin dite « faite à froid » est celle obtenue par simple pression. La première chose à faire est d'enlever l'enveloppe extérieure. On obtient ce résultat en faisant passer les grains entre deux cylindres tournant et espacés de façon à simplement briser cette enveloppe dont on se débarrasse ensuite par vannage. Les graines décortiquées sont alors mises dans des sacs de chanvre de deux pieds de diamètre. Entre chaque rangée de sacs on met une plaque d'acier et on met environ 20 ou 30 sacs, chacun contenant environ 40 livres (18,120 kil.), les uns au-dessus des autres, dans la presse. On doit presser graduellement et l'huile qui provient de la première pression est la meilleure. Quand on pousse la presse à fond, on obtient l'huile de seconde qualité. On retire alors la pulpe, on la mélange avec de l'eau chaude et on presse de nouveau pour avoir une huile de troisième qualité. L'huile qui provient des presses est recueillie dans un récipient placé en bas. Une autre méthode consiste à mettre les grains dans un broyeur à meule, consistant en deux cylindres de pierre reliés par une tige et mus par un cheval. Ils tournent dans une auge consistant en une pierre creuse où on place les graines. Les moulins broyeurs en pierre contiennent environ 2 hundredweights (101,6 kil.) et broient cette quantité en une demie heure. On verse l'huile dans des sacs filtrants et l'huile pure s'échappe des étagères où sont placés ces sacs par des tubes qui les conduisent dans des récipients. La quantité d'huile obtenue varie de 40 à 60 %, mais la moyenne habituelle est de 40 %.

Les tourteaux font un engrais excellent. Le prix habituel de l'huile de ricin pour lubrifier — ne pouvant servir aux usages médicinaux — est de 9 sh. 9 pences à 3 sh. par gallon (1). On extrait environ

(1) Le gallon est de 5,543 l.

50 gallons d'huile de 1 000 livres (453 kilog) de graines. Donc si une acre de plantes est de 1 000 livres, le revenu sera 7 £ 10 sh. Mais ce revenu est approximatif et doit forcément varier suivant les circonstances. L'huile de première presse dite « faite à froid » est celle employée en médecine, elle coûte beaucoup plus cher que celles de deuxième et troisième qualité.

NOTE SUR L'ÉTAT D'AVANCEMENT DES SONDAGES DE RECHERCHES DE HOUILLE EN MEURTHE-ET-MOSELLE

(*Bulletin de la Société industrielle de l'Est.*)

Les deux sondages d'Eply et de Lesmenils, qui sont exécutés actuellement par les *Sociétés Lorraines de Charbonnages réunies*, ont atteint le terrain houiller ; l'un un peu avant 700 mètres et l'autre un peu avant 800 mètres de profondeur. Les assises du terrain houiller recoupées par ces sondages appartiennent à l'étage *Westphalien ;* c'est, du moins, ce que les empreintes végétales retirées de ces sondages ont permis à M. Zeiller d'établir. Jusqu'à ce jour, on n'a pu malheureusement forer que quelques mètres dans les assises du terrain houiller, par suite d'accidents qui ont interrompu momentanément les travaux de forage. Ces accidents sont aujourd'hui réparés et le travail d'approfondissement est repris dans le sondage de Lesmenils qui se trouve aujourd'hui à la profondeur de 830 mètres. Les carottes qu'on en retire sont composées de schistes gris foncé alternant avec des bancs de grès plus ou moins grossiers, On trouve dans ces carottes plusieurs veinules de charbon de quelques milimètres d'épaisseur.

Dans le sondage d'Eply, qui est à 728 mètres, en ce moment, on a traversé quelques petites veines de houille à 692 mètres dont on a retiré des échantillons assez gros pour les soumettre à l'analyse. Les résultats ont été les suivants :

Humidité	1,30
Matières volatiles	39,40
Carbone fixe	50,40
Cendres	8,90
Total	100,00

Pouvoir calorifique, 7 426.

Houille collante fournissant un coke non pulvérulent avec un éclat métallique.

Le sondage d'Eply a rencontré à la profondeur de 361 mètres (partie supérieure du grès bigarré), une source thermale qui débite aujourd'hui 14 mètres cubes à la minute, à la température de 32° et qui tient environ 4 grammes de sels minéraux dissous (principalement des chlorures alcalins).

Au sondage de Lesmenils, une venue d'eau analogue, mais moins importante, s'est rencontrée à la profondeur de 633 mètres. Sa minéralisation est un peu plus forte.

Les *Sociétés Lorraines de charbonnages réunies* entreprennent en ce moment deux nouveaux sondages à Atton et à Abaucourt. La première de ces localités est sur le prolongement de l'anticlinal qui avait servi de guide pour les premières explorations. Celle d'Abaucourt est située notablement au sud de cette crête.

Ce dernier sondage permettra de déterminer si la grande faille de Saarbruck se prolonge en France avec un rejet important.

En résumé, le problème scientifique de la découverte de la houille en Meurthe-en-Moselle peut être considéré aujourd'hui comme résolu ; il s'agit maintenant d'étudier le gisement par d'autres explorations disposées méthodiquement. C'est ce qu'on commence déjà à faire aujourd'hui.

BIBLIOGRAPHIE

L'Electricité à la portée de tout le monde, 5e édition, revue, complétée et augmentée d'un supplément sur *Le Radium et les Nouvelles radiations*, par Georges Claude. Un beau volume in-8° de 480 pages, avec 232 figures, prix : 7 fr. 50. Vve Ch. Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe.

Le célèbre ouvrage de M. Georges Claude, qui vient d'être couronné par l'Académie des Sciences, en est, après quatre ans, à sa 5e édition et à son 22e mille. Il paraît donc superflu de faire aujourd'hui l'éloge de ce livre qui tient certainement le record du succès en littérature électrique.

Combien de personnes, jeunes gens, consommateurs, ingénieurs même, ou simples admirateurs de cette électricité dont nous sommes tous maintenant étroitement tributaires, ont été ravis de trouver enfin un ouvrage à leur portée, où, sans grandes phrases, sans terrifiantes équations, toutes ces choses étonnantes deviennent les plus simples, les plus naturelles !

Pour cette nouvelle édition, M. Claude a procédé à des remaniements nombreux.

De nombreux éclaircissements ont été apportés au texte déjà si clair. Les remarquables sources de lumière apparues en ces derniers temps, lampes Nernst, arcs à flamme, tubes de Cooper-Hewitt, la théorie des ions qui s'affirme aujourd'hui avec tant d'éclat, ont reçu dans l'ouvrage une place méritée ; la théorie des moteurs a été exposée de façon plus complète ; les incessants progrès de l'électrochimie ont été soigneusement notés, comme aussi ceux de la télégraphie sans fil, qui sollicite si vivement la curiosité.

De plus, en une fort intéressante monographie d'une centaine de pages, l'auteur a fait un exposé complet de ces manifestations électriques stupéfiantes que prodiguent de si copieuse façon le *radium* et les *corps radio-actifs*.

Cette partie de l'ouvrage, mettant en relief avec une clarté saisissante l'*immense* portée industrielle et scientifique de travaux encore si mal connus, sera, pour beaucoup de lecteurs, une vraie révélation.

C'est, en somme, un ouvrage nouveau, augmenté de 120 pages sur la précédente édition.

Tables donnant la teneur pour cent en carbone et hydrogène dans l'*Analyse élémentaire* des substances organiques par le Dr Leo Guttmann, chimiste et ingénieur diplômé, à Londres, 1 vol. de 43 pages. — Prix : 3 francs. Librairie scientifique A. Hermann, 6, rue de la Sorbonne.

Ces tables qui donnent la teneur pour cent en carbone et hydrogène des substances organiques sont publiées en même temps en allemand, en anglais et en français.

Elles permettent d'évaluer la teneur en hydrogène et carbone beaucoup plus rapidement qu'autrefois et avec une exactitude absolue. C'est à la fois une épargne de travail et de temps et une garantie contre les erreurs accompagnant ordinairement l'emploi des logarithmes.

Les tables de Guttmann rendront les plus grands services dans les instituts et laboratoires de chimie et d'agriculture ainsi que dans tous les établissements similaires.

Cryptographie pratique, par A. de Grandpré, Paris, librairie Boyveau et Chevillet, 22, rue de la Banque, 1 vol. de 128 pages.

Exposé de diverses méthodes en usage jusqu'à ce jour. Nouvelles méthodes permettant d'obtenir la dissimulation du secret. Faits divers se rattachant aux applications de cette science. Précautions à prendre pour obtenir la sécurité la plus complète dans la correspondance.

Annali del Laboratorio chimico centrale delle gabelle, diretti dal, Dr Vittorio Villavecchia, volume V, parte I et parte II. Roma, 6, Scotti et Cie, 1904.

Nous avons déjà annoncé les premiers volumes ; si l'on remarque que chaque partie de ce volume grand in-8, se compose de 622 et 657 pages, on peut juger de la somme de travail que donne ce laboratoire des douanes. Nous serions curieux de pouvoir le comparer à celui du laboratoire des douanes de Paris dont les annales nous sont inconnues. Il nous semble que le ministre des finances devrait exiger une publication analogue qui lui permettrait en même temps de se rendre compte de ce qui se fait dans ces laboratoires, et de constater si ses chimistes se tiennent au courant des travaux les plus récents. C'est précisément ce que l'on peut constater dans ces deux énormes fascicules, qui sont en même temps de vrais traités d'analyse. Produits chimiques, engrais, ciments, combustibles, graisses, huiles, cires, savons, glycérines, sont passés en revue dans le premier tome. Les essences, résines, farine, sucres, eaux-de-vie, bière, vins, lait (matières colorantes végétales, tanins, encres, vernis, fibres se trouvent dans le second tome).

Annuaire du bureau des longitudes pour 1905.

Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de Science. Parmi les Notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. P. Hatt, *Explication élémentaire des marées.* In-16° de près de 800 pages avec figures : 1 fr. 50. Librairie Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins, franco, 1 fr. 85).

Manuel pratique des moteurs à gaz et gazogènes, par R. E. Machot, ingénieur. In-8° de 241 p. avec 154 fig. — Prix relié 12 fr. 50. — Librairie Ch. Béranger, Paris, 15, rue des Saints-Pères et Liège, 21, rue de la Régence.

M. Aimé Witz a écrit pour cet ouvrage une préface que nous reproduisons ci-dessous ; elle donnera l'appréciation d'un maître sur cette question si pleine d'actualité.

Le moteur à gaz est né à la vie industrielle en 1860 ; c'était le bon moment !

Les mécaniciens, qui construisaient depuis 80 ans des machines à vapeur, avaient perfectionné leur art et développé leurs moyens d'action ; ils savaient maintenant, mieux qu'au temps de Watt, aléser géométriquement un cylindre, tourner un piston et le garnir de segments étanches, dresser la glace d'un tiroir et assembler des articulations d'une mobilité parfaite ; les ingénieurs disposaient de nombreux systèmes de transformation de mouvements et la dynamique aussi bien que la cinématique des moteurs était solidement établie sur des bases scientifiques ; sous la puissante et féconde impulsion de Hirn, la thermodynamique avait esquissé une théorie générique et expérimentale des machines thermiques, dont il n'y avait qu'à déduire les conclusions et qui, si elle présentait encore des lacunes, avait tout au moins gardé le mérite rare de ne pas écraser les idées sous le poids de lourdes formules.

Le moteur à gaz arrivait donc à son heure.

Aussi son développement fut-il rapide : encore dans les langes avec Lenoir, c'était déjà un bel adolescent avec Beau de Rochas et Otto, en 1876, et il était à la fleur de l'âge, en 1889, alors que Delamarre-Deboutteville réalisait son moteur mono-cylindrique de cent chevaux ; il se trouve aujourd'hui dans toute sa force, maintenant que des gazogènes et des hauts fourneaux alimentent des machines à double effet de 1 000 et de 1 500 chevaux et que ces puissantes machines actionnent des alternateurs, des métiers à filer ou des trains de laminoirs, avec un égal succès.

Le petit moteur à gaz de ville d'autrefois est devenu le rival de la machine à vapeur ; il a emporté de haute lutte la permission de vivre à côté d'elle.

Des ingénieurs prédisent que le gaz évincera la vapeur du champ industriel ; c'est une illusion, car les deux concurrents possèdent des avantages spéciaux et particuliers dans leur espèce et ils trouveront toujours des clients, l'un et l'autre.

Le moteur à gaz possède le rendement très supérieur que la théorie lui a assigné depuis longtemps et que je constatais encore pratiquement ces derniers jours dans des essais que je faisais en collaboration avec Mathot, à Deutz, sur un moteur Otto de 200 chevaux à double effet, qui ne consommait que 326 grammes de charbon par cheval-heure effectif : l'installation de cette belle machine et de son gazogène à aspiration est moins encombrante que celle d'une machine à vapeur, de sa chaudière et de sa cheminée, et elle n'est certainement pas plus coûteuse ; par contre, il serait peut-être audacieux de prétendre que le groupe au gaz possède la même sécurité de fonctionnement et la même facilité de conduite que le groupe à la vapeur.

Il faut pour cela une installation parfaite et une certaine manière de conduire les appareils : cela s'apprend assez facilement, mais tout le monde ne sait pas le faire.

M. Mathot est un maître dans cet art : mais il n'est pas jaloux de son savoir, et il consent à en faire part et à former des élèves.

C'est l'objet de ce petit livre. Je suis assuré que tous ceux qui emploient des moteurs à gaz feront bon accueil à ce manuel pratique que je suis heureux de présenter au public, et que je lui recommande sans crainte. A. Witz.

Agenda Lumière, 1905. Prix 1 franc. Société anonyme des plaques et papiers photographiques, A. Lumière et ses fils.

MM. Lumière, qui viennent d'obtenir le grand prix de la Société d'Encouragement pour l'ensemble de leurs travaux, publient aujourd'hui un agenda qui mérite d'être cité.

Ce petit volume de 396 pages, écrit par des personnes compétentes, renferme toutes les données indispensables à ceux qui s'adonnent à la photographie.

Renseignements généraux physiques et chimiques, caractère des propriétés des principaux révélateurs, propriété des principaux corps usités en photographie, documents photographiques sur les objectifs simples, doubles, symétriques et asymétriques, triples et leurs constantes ; sur le numérotage des diaphragmes, le calcul des grossissements et la table de Sécrétan ; sur le calcul du temps de pose.

Nous arrivons ainsi aux phototypes négatifs. Ce chapitre est consacré aux plaques, aux principaux révélateurs et renforçateurs, aux affaiblisseurs.

Quelques pages nous indiquent les causes d'insuccès dans le développement des plaques photographiques et les remèdes.

Le chapitre III traite des phototypes positifs, on y trouve toutes les formules des papiers, de virage et fixage.

Le chapitre IV porte le titre de recettes et formules diverses et le chapitre V s'étend en particulier sur les *produits fabriqués* par la Société Lumière. Une table des matières très étendue termine ce petit volume appelé à un grand succès.

Microchemical Analysis, by Carl Gustav. Hinrichs, Ph. C. Professeur de chimie à l'Université de Saint-Louis, Etats-Unis. New-York and Leipzig, Lerucked Buechner, Londres, H. Grevel et Co, Paris, Le Soudier, éditeurs, 1904.

Cet ouvrage de 156 pages, a été écrit à l'occasion du 75e anniversaire de la fondation de l'Université de Saint-Louis.

Il comprend un atlas où se trouvent représentés les principaux cristaux tels qu'ils se trouvent groupés dans la nature suivant les différentes régions, ce qui permet de les reconnaître facilement dans les collections minéralogiques, 40 planches sont ainsi consacrées à la minéralogie.

26 planches représentent ensuite les cristaux vus au microscope depuis ceux de la neige jusqu'à ceux de la leucite d'après les auteurs les plus en renom.

Le premier chapitre est consacré à la description

des principaux cristaux. Le deuxième à l'analyse des cristaux par la voie sèche. L'ouvrage se termine par un tableau d'analyse par la voie humide.

PETITES NOUVELLES

Le marquis d'Argenteuil a légué à la Société d'Encouragement une somme de 40 000 francs pour la fondation d'un prix qui doit être décerné, tous les six ans, à l'auteur de la *découverte la plus utile au perfectionnement de l'industrie française, principalement pour les objets dans lesquels la France n'aurait point encore atteint la supériorité sur l'industrie étrangère, soit quant à la qualité, soit quant aux prix des objets fabriqués.*

Ce prix est décerné en 1904, à MM. Auguste et Louis Lumière pour leurs découvertes en photographie.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

MARS 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE FÉVRIER 1905
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MARS 1905
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LA FUSION ÉLECTRIQUE
DES SULFURES COMPLEXES

Par **M. A. A. Beadle.**

(*Enginsering and Mining journal*, **1904**, p. 479.)

Le gite en selle de Broken Hill dans la Nouvelle-Galles du Sud, dont les oxydés ont été enlevés et exploités jusqu'à ce qu'il ne reste plus que les sulfures, consiste en une masse de cristaux, très finement entrelacés, de galène argentifère et de blende ferrugineuse ayant une gangue de grenats, de rhodonite et de feldspath, contenant des traces d'arsenic de cuivre et d'or. La composition moyenne du minerai est la suivante : Plomb 18 %, zinc de 20 à 25 %, fer 6 %, soufre 20 %, gangue 25 %, argent 10 à 15 onces, et or 2 à 3 pennyweight (1) par tonne et environ 10 % d'eau. A l'heure actuelle 5 tonnes de minerai ayant une valeur métallique totale d'environ 150 $, sont concentrées de façon à obtenir 1 tonne de concentrés dosant 60 % de plomb et 31 onces d'argent. La concentration magnétique a permis tout dernièrement d'obtenir une blende dosant 45 % de zinc.

Quel que soit le concentré obtenu, le fait subsiste qu'alors que le mineur extrait de sa mine une grande quantité de métal, il est obligé de se contenter d'en convertir une petite proportion en concentrés qu'il vend au fondeur, tandis qu'il est forcé d'abandonner la plus grande partie.

On connait trop les difficultés pour la fusion des sulfures complexes de Broken Hill pour que nous les récapitulions ici. Mais les essais récents pour les surmonter par des méthodes électrométallurgiques, sont moins bien connus. Il faut d'abord observer la structure particulière de ces minerais. Les cristaux de galène et de blende qui sont enchevêtrés, varient de la grosseur d'une tête d'épingle à celle d'un pois, de telle façon que la concentration devient un avantage variable suivant qu'ils sont gros ou fins. Un broyage sommaire dans un échantillon peut entièrement séparer les cristaux tandis que dans un autre, même broyés pour passer au tamis de 60 mailles, les cristaux d'un minéral peuvent encore emprisonner des cristaux de l'autre. Il sera donc facile de comprendre que pour obtenir une séparation complète des métaux, il est nécessaire de détruire chimiquement ou de dissoudre le minéral composé. Les propositions et brevets pour le traitement électrométallurgique de ces sulfures complexes sont trop nombreux pour être énumérés, mais la description des méthodes les plus importantes peut être d'un certain intérêt. On peut les diviser en deux séries. (A) Celles comportant l'électrolyse de solutions aqueuses (B) Celle nécessitant l'électrolyse des sels fondus. A celles-ci ont peut ajouter les méthodes où on a seulement modifié des procédés déjà connus, tel que l'emploi de l'électricité comme une source calorifique au lieu du combustible carboné ; mais cette méthode promet peu de succès, car ce n'est qu'un moyen cher d'appliquer la chaleur à faire des réductions, aussi nous la laisserons de côté.

Il y a certaines conditions nécessaires dans le procédé basé sur l'électrolyse de solutions aqueuses : Les minéraux doivent être dissous séparément ou bien, si on les dissout simultanément, on doit faire déposer les métaux séparément à l'état pur et d'une grande cohésion. En réalité jamais on a rempli exactement toutes ces conditions.

Le principe dont on s'est le plus souvent servi pour arriver à dissoudre les métaux est basé sur le fait, que quand on grille partiellement le minéral complexe, une grande partie des sulfures est convertie en sulfates de telle sorte que, quand on fait la lixiviation à l'eau, on a de l'acide sulfurique dilué, du minerai partiellement grillé et du sulfate de zinc qui se dissout alors que celui de plomb reste comme résidu insoluble. On a proposé tellement de dissolvants, qu'on peut compter les brevets par centaines. Nous ne mentionnerons que les plus importants. On a essayé, une solution de chlorure ferrique qui, en agissant sur le minerai grillé, transforme le zinc en chlorure soluble, laissant l'argent et le plomb dans le résidu (procédé dû à Asheroft modifié dans la suite, mais finalement abandonné après un essai prolongé) les acides minéraux qu'on laisse généralement attaquer les minerais grillés, les bisulfates alcalins qu'on grille avec les sulfures ce qui les transforment en sulfate et les hydrates alcalins qui. chauffés, soit en solution soit grillés avec le minerai, convertissent le plomb et le zinc en plombites et en zincates, laissant le cuivre et l'argent dans le résidu. Bien que ces réactions aient réellement lieu, la même difficulté se reproduit chez toutes.

Il est inutile d'obtenir une solution contenant un mélange de zinc et de plomb, puisqu'ils ne peuvent être déposés successivement. Si le zinc seul est amené à dissolution, le résidu peut être traité par le plomb et l'argent ; mais le zinc ne saurait être déposé d'une façon satisfaisante. En outre le prix des dissolvants est un facteur important, et si on emploie un procédé cyclique, l'accumulation des impuretés entrave rapidement la marche régulière et arrête l'action cyclique. On peut, en outre, faire mention de la corrosion de l'anode, de la petite quantité d'énergie efficace dans le dépôt et le grand capital exigé par l'installation. Toutefois, en dépit de ces difficultés, le grand bénéfice qu'on peut retirer du travail de ces minerais composés, promet la continuation des recherches dans cette direction. On en aura la preuve par le calcul suivant. Si nous prenons un minerai contenant 20 % de plomb 20 % de zinc et 10 onces d'argent, la valeur totale métallique est d'environ 37 $ (185 francs) par tonne. Si maintenant, nous prenons pour les frais de mines de 3 $ (15 francs) la tonne, le transport par chemin de fer de la côte australienne de 3,50 $ (17 fr. 50), le transport par mer en Europe de 6,25 $ (31 fr. 25), les frais de mine en sac, de chargement de déchargement à 2,50 $ (12 fr. 50) nous voyons que le bénéfice en Europe sera de 22 $ (110 francs) tandis que rendu à la côte australienne, en tenant

(1) Pennyweight = 1,552 gr.

compte du transport des métaux en Europe, le bénéfice restant sera de 28 $ (140 francs) par tonne de minerai. Ce dernier chiffre toutefois ne tient pas compte des droits et profits des mineurs. Le surplus de bénéfice sur la côte australienne serait probablement mangé par les frais plus élevés du travail, des machines et du combustible, de telle sorte qu'il se pourrait que le résultat serait peut être plus avantageux en Europe ou aux Etats-Unis. Même si on ne considère que le cas, en admettant des conditions presque théoriques, du dépôt électrolytique du zinc et du plomb d'une tonne de minerais, en prenant 0,005 $ pour prix du cheval vapeur, on paiera 9,50 $ par tonne de minerai avec 5 volts et un rendement de 60 %, ce qui est ce qu'on peut espérer de mieux quand on précipite ces métaux de leurs solutions. Si toutefois, on substitue l'électrolyse des corps fondus, il serait nécessaire d'avoir 3 volts, et on aurait un rendement de 95 %. Ces chiffres ont été obtenus dans des essais en grand ce qui fait tomber la prise de la réduction du plomb et du zinc à 4,25 $ la tonne de minerai. On peut voir ainsi que l'écart représentant le prix de la fusion et le bénéfice, pour l'Europe, est 12,75 $ dans le cas d'électrolyse des solutions alors que dans le cas d'électrolyse des sels fondus l'écart est de 18 $, soit près de la moitié en plus. Alors que dans les méthodes humides le petit écart de 12,75 $ est mangé par les frais et ne laisse qu'une perte, il est très probable que par la méthode des sels fondus, par suite de plus grands écarts, on pourra traiter avantageusement ces minerais.

Pour pouvoir réduire électrolytiquement le plomb, le zinc et l'argent, à l'état de fusion, il faut d'abord les transformer en leurs sels haloïdes. Une fois ceci fait on peut obtenir de bons résultats, car les chlorures fondus sont faciles à traiter par électrolyse fractionnée. On enlève d'abord les impuretés, et alors on peut réduire les métaux à un état pur commercial et on peut même obtenir les métaux précieux à l'état d'alliage riche avec le plomb avant que ces derniers ne soient complètement réduits. Le rendement est élevé, le voltage faible, et les frais et la grandeur de l'installation pour une production déterminée sont bien moins élevés que dans le cas du procédé par dissolution. Le point principal de ce problème est donc la transformation des sulfures complexes en chlorures fondus.

Il y a une série de réactions exothermiques qui ont été étudiées en Angleterre et en Amérique et qui ont beaucoup d'importance pour cette question. Si les sulfures en questions sont portés à une température de 200° et qu'on fasse passer sur eux un courant de chlore, il se forme les chlorures des métaux et du chlorure de soufre. Si on fait passer sur le minerai, au rouge sombre, un courant de chlore en excès, on observe les mêmes réactions. Mais si le minerai est en excès, il se forme des chlorures et du soufre. Cette réaction qui a été découverte en Angleterre par James Swinburne est plus importante, car non seulement, elle donne des chlorures fondus et du soufre, mais encore la réaction étant exothermique, aucune source de chaleur extérieure n'est nécessaire pour préparer le chlorure pour l'électrolyse, et le chlore mis en liberté par l'électrolyse est prêt à réagir sur le minerai.

Dans les premiers essais pour transformer les sulfures métalliques en chlorures on s'était servi des réactions de la voie humide, telle que la dissolution du minerai grillé dans l'acide chlorhydrique, ou le traitement du minerai en suspension dans l'eau par un courant de chlore. Mais ces réactions sont lentes et incomplètes et généralement peu satisfaisantes. En outre, elles exigent l'évaporation et la déshydratation du chlorure de zinc, opérations qui sont difficiles si ce dernier n'est pas exempt d'impuretés.

Etant donné que le courant électrique dépose chaque métal d'après son équivalent, il est seulement nécessaire de réduire, électrolytiquement, le zinc métal électropositif, des réactions secondaires servant à réduire les divers autres métaux ; ainsi le plomb est réduit au dépens de son équivalent de zinc et l'argent par son équivalent de plomb. Cette méthode remédie à l'inconvénient de plusieurs installations électrolytiques puisque l'on agit seulement sur le zinc.

La quantité d'énergie électrique exigée est la même que celle qu'il faudrait pour déposer séparément chaque métal, le surplus du voltage nécessaire pour le zinc se manifestant sous forme d'une augmentation de température suffisante pour maintenir les chlorures fondus dans le récipient. Beaucoup de complications et de difficultés furent rencontrées dans ces procédés, mais la possibilité d'obtenir du soufre libre et des chlorures métalliques par l'action des sulfures sur les chlorures, et d'électrolyser le chlorure de zinc fondu avec la réduction intermédiaire de plomb et d'argent purs sur une grande échelle, a été prouvée sans conteste. Il en résulte qu'on peut, sans paraître exagéré, prédire le futur succès de ce procédé.

Un raisonnement analogue a été mis en avant pour une méthode de fusion du zinc basée sur la réduction élémentaire du zinc par les moyens ordinaires, mais il est presqu'aussi difficile d'obtenir le zinc d'une façon convenable pour une distillation dans des cornues que de l'obtenir sous forme de chlorure, considérant que le plomb et l'argent doivent se trouver dans un état leur permettant d'être réduit par le zinc par déplacement et on remarquera quelle que soit la perte qui se produise dans la réduction du zinc, elles sont deux fois plus sensibles ensuite dans le procédé de substitution. Il est donc évident que pour fondre un minerai complexe au moyen d'une méthode de substitution, on doit pouvoir recouvrer sans pertes tout le zinc du minerai et celui qui sert à déplacer le plomb et l'argent, doit pouvoir être retrouvé ; or ceci ne peut être réalisé que par les seules méthodes électrolytiques.

Le Commerce de la France pendant le 2e semestre de 1904

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. Francs.
Brome	72.100	66 400	349.000
Bromures	16.200	8.600	78.000
Iode brut ou raffiné	39.700	42.100	216.000
Iodures et iodoforme	4.700	2.700	45.000
Phosphore blanc	3.700	11.200	2 000
Acides acétique	472 300	370.500	—
Acides arsénieux	459.100	560.700	148.000
Acides borique	27.900	27.000	5.000
Acides chlorhydrique	2.003.500	2.297.700	80.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.178.100	1.385.300	600.000
Acides citrique cristallisé	200	900	1.000
Acides gallique cristallisé	5.200	5.700	28.000
Acides nitrique	2.608.300	2.128.000	495.000
Acides oléique	2.994.000	2.568.500	1.138.000
Acides oxalique	792.500	849.200	553.000
Acides stéarique	1.558.400	2 449.200	1.110.000
Acides sulfurique	11.210.400	13.241.300	443 000
Acides tannique	528.000	334.200	553.000
Acides tartrique	206.400	138 300	396.000
Extrait de châtaignier, etc	2.754.500	2.226.700	334.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	62.800	69.100	167.000
Oxydes de cobalt pur	12.100	10.700	302.000
Oxydes de cuivre	141.600	128.800	248.000
Oxydes d'étain	61.900	38.600	170.000
Oxydes de fer	1.148.000	1.207.100	160.000
Oxydes de plomb	1.333.500	1.526.800	503.000
Oxydes d'urane	32.200	24.900	563.000
Oxydes de zinc	3.456.200	3.383.600	1.348.000
Bioxyde de baryum . . . Fr.	1.219.800	712.500	1.012.000
Ammoniaque (alcali volatil)	557.400	237.800	
Potasse et **Carbonate** de potasse	3.780.600	3.019.200	119 000
Cendres végétales vives			1.697.000
ou lessivées	7.800	22.700	—
Salin de betteraves	2.411.200	2.355.400	362.000
Soude caustique	1.070.400	781.400	134.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	18.700	8.700	—
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée. Sel de soude	7.608.900	3 994.600	109.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée. Cristaux de soude	18.600	30.200	1.000
Natron	160.000	72.000	2.000
Bicarbonate de soude	108.700	138.800	20.000
Sels de soude non dénommés	1.437.700	1.354.600	99.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	41.929.300	48.237.300	540.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	1.018.900	318.900	9.000
Sels ammoniacaux bruts	12.348.600	11.745.200	3.288.000
Sels ammoniacaux raffinés	1.393.800	717.200	1.218.000
Sels d'étain	31.000	26 900	53.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	222.900	244.900	120.000
Acétate de plomb	22.100	26.300	12.000
Alcool méthylique	1.731.800	1.118.200	1.250.000
Alumine anhydre	100	100	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	107.500	137.800	5.000
Alunite calcinée ou moulue	100	—	—
Hydrate d'alumine	30.700	9.900	9.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	97.100	119.400	29.000
Borate de chaux	3.754.300	6.513.400	563.000
Carbonates de magnésie	176.800	169.500	97.000
Carbonates de plomb	2.195.100	2.040.400	952.000
Permanganate de potasse	54.300	76.800	59 000
Chlorures de chaux	1.680.600	918.800	156.000
Chlorures de potassium	14.598.800	12.274.900	2.461 000
Chromates de plomb	30.400	34.300	30.000
Chromates de potasse et de soude	2.613.700	2.760.100	1.746 000
Éther acétique et sulfurique	51.100	460.600	5.000
Chloroforme	1.400	2.400	1.000
Collodion	6.400	6.400	10.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. Francs.
Brome	1.800	1.800	2.000
Bromures	13.000	12 400	4.000
Iode brut ou raffiné	10.600	15.600	33.000
Iodures et iodoforme	56 900	33.900	582.000
Phosphore blanc	108.900	62.900	244.000
Phosphore rouge	73 600	65.300	469.000
Acides acétique	600.200	563 200	99.000
Acides arsénieux	291.000	128.400	91.000
Acides borique	639.300	657.000	305.000
Acides chlorhydrique	2.502.100	1.963.500	124 000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	174.600	214.000	88.000
Acides citrique cristallisé	280.400	128.600	706.000
Acides gallique cristallisé	200	100	1.000
Acides nitrique	1.289.800	1.384 500	244.000
Acides oléique	5 551.400	5.408 300	1.314.000
Acides oxalique	4.700	4.300	2 000
Acides stéarique	2.195 900	2.830.900	896.000
Acides sulfurique	7.203.300	6.002.800	353.000
Acides tannique ou tannin	348.500	168.700	18.000
Acides tartrique	650.600	529 500	1.533.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs, tannins extraits des végétaux	53.012.300	46 984 600	8.887.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	9 800	26 900	24.000
Oxydes de cobalt pur	9.000	4.300	194.000
Oxydes de cuivre	140.700	65.700	258.000
Oxydes de fer	96 500	83.600	12.000
Oxydes de plomb	2.715.100	2.371.700	173.000
Oxydes de zinc	3.123.300	2.981.700	1.268.000
Bioxyde de baryum	4.200	7.200	4.000
Ammoniaque (alcali volatil)	119.600	134 200	18.000
Magnésie calcinée	36.900	29.200	30.000
Potasse et **Carbonate** de potasse — Angleterre	2.119.900	2 853.700	
Potasse et **Carbonate** de potasse — Belgique	6.579.100	6.700.000	
Potasse et **Carbonate** de potasse — Autres pays	533.100	510.700	
TOTAUX	9.232.100	10.064.400	3.320.000
Cendres végétales vives ou lessivées	15.800	23.900	—
Salin de betterave	—	505.300	—
Soude caustique	11.825.300	11.204.000	2.621.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	13 002.600	8.312.000	779.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée. Sel de soude	52.290.800	50.270.100	4.130.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée. Cristaux de soude	2.586.800	2,114.700	155.000
Natron	116.700	66.000	3.000
Bicarbonate de soude	391.200	383.400	77.000
Sels de soude non dénommés	1.225.000	1.155.300	79.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	132.690.000	132.409.100	1.988.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	30 630 000	36 321.700	749.000
Sels ammoniacaux bruts	1.599.800	1.397.300	400.000
Sels ammoniacaux raffinés	793.100	507.700	667.000
Sels de cobalt	1.000	1.000	10.000
Sels d'argent	12.500	11.700	275.000
Sels d'étain	10.200	13 500	17.000
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	401.200	227.900	16.000
Acétates de cuivre brut	627.400	490.700	646.000
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	111.400	201.600	150.000
Acétates de cuivre cristallisé	196.800	174.700	354.000
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	181.800	214.100	2.000
Acétates de soude	201.400	99.800	44.000
Alcool méthylique	62.100	46.800	31.000
Alumine anhydre	956.300	11.500	402.000
Alun d'ammon. ou de potasse	370.000	372.400	40.000

Importation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Glycérine	299.100	568.300	100.000
Nitrates de potasse	2.117.400	1.529.800	1 066.000
Nitrates de soude Chili	197.229.600	229.071.000	
Nitrates de soude Autres pays	50.100	5 945.900	
Totaux	179.279.700	235.016.900	45.128.000
Oxalate de potasse	104.500	99.200	99.000
Silicate de soude ou de potasse	103.600	123.600	9.000
Sulfates d'alumine	1.138.100	1.689.700	114.000
Sulfates de cuivre	30.845.600	25.427.800	13.346.000
Sulfates de fer	318.500	36.400	13.000
Sulfates de magnésie calciné	1.754.600	1.889.000	111.000
Sulfates de potasse	3.664.600	5.246.900	806.000
Sulfates de soude	4.524.300	3.058.200	80.000
Sulfate et autres sels de quinine	1.000	1.000	4.000
Sulfite et bisulfite de soude	101.800	148.900	12.000
Hyposulfite de soude	60.300	85.200	12.000
Sulfure d'arsenic	134.700	136.800	92.000
Sulfure de mercure en pierres	300	400	2.000
Sulfure de mercure pulvérisé	21.800	20.000	138.000
Tartrates de potasse Lie de vin	12.075.800	9.624.500	2.650.000
Tartrates de potasse Tartre brut	2 513.000	3.036.300	4.023 000
Tartrates de potasse Cristaux de tartre	33.800	57.300	58.000
Tartrates de potasse Crème de tartre	32.600	38.400	58.000
Prussiates de potasse et de soude	21.200	57.400	20.000
Superphosphates de chaux	72.921.300	89.229.100	3.559.000
Engrais chimiques	66.603.200	78.493.300	3.986.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	33 396.500	31.443.800	3.337.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	2.407.000	2.283.600	7.402.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	250.400	162.900	1.361.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	106.800	224.900	1.210 000 484.000
Produits chimiques non dénommés autres	16.844.900	15.677.200	514.000 6.666.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Cochenille	261.500	212 600	1.227.000
Kermès animal	200	—	—
Indigo. Indes anglaises	201.400	100.300	
Indigo. Autres pays	200.500	272.600	
Totaux	401.900	372.900	2.967.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	6.700	1.500	—
Cachou en masse	3.703.600	3.806.700	2.201.000
Rocou préparé	206.500	204.000	140.000
Orseille préparée humide en pâte	800	200	—
Orseille préparée sèche (Cudbéard ou extraits)	14.300	10.000	13.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales Garancine	600	6.400	1.000
Extraits … Autres. Noirs	170.600	295.200	130 000
Extraits … Autres. Rouges	41.800	43 400	36.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Acide picrique	3.300	2.100	8.000
Teintures … Alizarine artificielle	315.900	182.600	816.000
Teintures … Autres	1.653.300	1.641.100	5.792.000
Outremer	177.200	139 500	184.000
Bleu de Prusse	74.600	77.700	161.000

Exportation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Alunite calcinée ou moulue	21.100	—	1.000
Borax. brut	437.800	578.000	127.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	1.632.600	1.376.100	505.000
Borate de chaux	32.200	75.600	5.000
Carbonates de magnésie	12.600	4.800	7.000
Carbonates de plomb	2.348.600	2.398.100	149.000
Chlorates de potasse	4.392.400	5.523.900	
Chlorates de soude, de baryte			336.000
Chlorates et autres	1.798.300	1.655.400	1.526.000
Permanganate de potasse	6.000	1 900	5.000
Chlorures de chaux	7.480.900	9.148.900	1.050.000
Chlorures de magnésium	23.100	19.600	1.000
Chlorures de potassium	269 300	708.100	24.000
Chromates de plomb	9.000	5.600	9.000
Chromates de potasse et de soude	13.500	41.400	4.000
Éther acétique et sulfurique	131.500	53.600	125.000
Chloroforme	6.400	5.700	14.000
Collodion	4.800	2 600	5 000
Glycérine	8.062.100	7.160.200	7.056.000
Kermès minéral	177.900	271.700	302 000
Nitrates de potasse	683.500	765.300	335.000
Nitrates de soude	7.042.500	5.207.900	1.373.000
Oxalate de potasse	6.200	4.600	6.000
Pyrolignites de fer	525 600	441.700	26.000
Pyrolignites de plomb	274.500	226.600	—
Pyrolignites de chaux	10.100	500	2.000
Silicates de soude ou de potasse	346.600	321.300	34.000
Sulfates d'alumine	14 600	26.200	1.000
Sulfates de cuivre	3.842 200	2.823.300	1 079.000
Sulfates de fer	2.098 700	2.660.000	84.000
Sulfates de magnésie calcinée	671.800	590.500	35.000
Sulfates de potasse	806.600	1.224.300	67.000
Sulfates de soude	18.801.700	15.985.600	814 000
Sulfates de zinc	28.200	32 400	4.000
Sulfate et autres sels de quinine			2.489.000
	56.200	49.600	14.000
Hyposulfite de soude	77.000	42.600	7.000
Sulfure de mercure pulvérisé	1.800	2.100	55.000
Tartrates de soude Lie de vin	277.400	522.300	8.065.000
Tartrates de soude Tartre brut	5.167.700	5.968.100	16.000
Tartrates de soude Cristaux de tartre	9.200	6.300	
Tartrates de soude Crème de tartre Angleterre	2.023 800	2 534.500	
Tartrates de soude Crème de tartre Autres pays	2.749.700	1 954.900	
Totaux	4.773.500	4.488 400	8.592.000
Tartrates de soude Autres	15.200	17.200	7.000
Prussiates de potasse et de soude	800.400	461.900	926.000
Superphosphate de chaux	165.827.400	164.638.500	9.832 000
Engrais chimiques	137.486.900	149.861.900	8.239.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	4.749.900	3.592.500	566.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	337.200	336.000	576.000
Celluloïd brut	336.300	258.000	2.399.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	51.300	34.900	849.000
Produits chimiques non dénommés autres	9.842.700	1,609,900	5,869.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Cochenille	227.100	194.400	1.074.000
Kermès animal	1.300	3.300	1.000
Indigo	257.700	281.000	1.398.000

Importation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Carmins communs	1.300	1.800	7.000
Carmins fins	100	300	3.000
Vernis. à l'alcool	28.400	26.200	36.000
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.292.800	1.236.300	1.727.000
Encre à dessiner en tablettes	1.800	3.900	18.000
Encre à écrire ou à imprimer	155.600	153.000	167.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	7.100	7.800	11.000
Noir d'Espagne et de fumée	1.197.700	1.299.000	556.000
Noir minéral naturel	261.800	337.400	36.000
Crayons simples en pierres	115.500	121.600	103.000
Crayons composés à gaine de bois	132.400	123.700	310.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	1.200	1.000	1.000
Charbons préparés pour éclairage électrique	89.100	96.800	165.000
Ocres broyées ou autrement préparées	649.100	640.300	35.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	344.500	253.400	62.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	20.000	25.300	14.000
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	89.100	91.700	30.000
Talc pulvérisé	3.191.700	2.391.500	149.000
Couleurs broyées à l'huile	274.700	298.800	49.000
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	59.300	68.100	12.000
Bronze en poudre ou en paillettes, brocart et produits assimilés au brocart	100.200	94.800	413.000
Couleurs non dénommées. Fr.	2.856.600	3.454.900	1.291.000

IMPORTATION DES TEINTURES

ET TANNINS

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904 francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	73.300	218.800	33.000
Curcuma en racine	235.600	401.100	57.000
Curcuma en poudre	1.400	6.700	—
Quercitron	1.089.000	742.400	129.000
Lichens tinctoriaux	262.900	298.200	84.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	410.600	931.300	
Écorces à tan, moulues ou non. Algérie	3.188.600	3.564.000	
Écorces à tan, moulues ou non. Autres pays	738.400	915.500	
Totaux	4.377.600	5.410.800	467.000
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. Italie	4.636.400	4.330.300	
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. Autres pays	1.453.000	611.400	
Totaux	6.089.400	4.941.700	1.218.000
Sumac, Fustet et épine-vinette. moulus. Italie	1.900.700	3.452.300	
Sumac, Fustet et épine-vinette. moulus. Autres pays	2.160.300	1.520.300	
Totaux	4.061.000	4.972.600	892.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues. Turquie	2.406.900	1.925.100	
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues. Autres pays	2.091.100	1.970.700	
Totaux	4.498.000	3.895.800	5.480.000

Exportation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	88.300	59.700	87.000
Cachou en masse	306.000	1.086.900	27.000
Rocou préparé	108.200	102.000	71.000
Orseille préparée humide en pâte	72.500	34.300	35.000
Orseille préparée sèche (cudbéard ou extrait)	19.200	12.400	21.000
Extraits Garancine	101.600	325.100	100.000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales. Autres. Allemagne	5.813.900	6.005.800	
Id. Belgique	2.504.200	2.191.500	
Id. Angleterre	1.583.700	1.699.800	
Id. États-Unis	246.400	376.500	
Id. Autres pays	5.011.800	5.092.800	
Totaux	15.160.000	15.366.400	11.497.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Acide picrique	8.300	1.100	15.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Alizarine artificielle	11.800	4.700	—
Teintures dérivées du goudron de houille. Autres	932.700	959.600	787.000
Outremer	1.764.700	1.653.100	1.895.000
Bleu de Prusse	66.000	68.900	119.000
Carmins. communs	5.300	4.500	24.000
Carmins. fins	167.100	5.800	127.000
Vernis. à l'alcool	1.640.000	145.800	375.000
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.938.700	1.577.200	1.472.000
Encre à écrire ou à imprimer	896.500	1.780.200	2.988.000
Noir d'ivoire	3.100	2.200	3.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	1.400	600	2.000
Noir de fumée	358.000	347.300	161.000
Noir minéral	73.000	65.800	10.000
Crayons composés à gaine de bois	64.600	64.200	96.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	1.045.800	998.000	1.871.000
Ocres broyés ou autrement préparés	24.920.700	22.023.700	1.492.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	53.900	58.700	49.000
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	26.800	44.400	9.000
Talc pulvérisé	2.880.900	3.813.600	160.000
Couleurs fines pour tableaux	—	2.200	—
Couleurs broyées à l'huile	2.833.500	2.971.300	1.305.000
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	315.300	323.300	184 000
Couleurs bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	12.800	7.500	61.000
Couleurs non dénommées	736.300	577.100	588.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES

ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	45.000	18.700	24.000
Curcuma en racine	97.100	88 900	15.000
Curcuma en poudre	5.100	2.500	2.000
Quercitron	16.700	29.600	1.000
Lichens tinctoriaux	175.100	90.800	56.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	7.398.500	9.341.600	
Écorces à tan, moulues ou non. Allemagne	13.753.100	15.177.000	
Écorces à tan, moulues ou non. Suisse	3.608.200	4.096.000	
Écorces à tan, moulues ou non. Autres pays	5.542.500	4.723.800	
Totaux	30.302.300	33.338.900	3.171.000

Importation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs
Libidibi et autres gousses tinctoriales	164.800	622.600	5.000
Safran. Espagne	99.600	85.100	
Safran. Autres pays	600	5.500	
Totaux	100.200	90.600	555.800
Autres teintures et tannins	794.900	908.500	7.300

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. Espagne	18.226.000	15.923.500	
d'olive. Italie	8.320.400	5.504.000	
d'olive. Algérie	4.732.300	1.596.000	
d'olive. Tunisie	15.500.800	5.594 000	
d'olive. Autres pays	510 000	971.200	
Totaux	47.289.500	29.588.700	24.865 000
de palme. Côte oc. d'Af	12.173.000	13.653.000	
de palme. Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	6.446.900	7.223.100	
de palme. Autres pays	3.113.000	4.412.100	
Totaux	21.733.000	25.338.200	8.974.000
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	5.320.500	4.761 800	2.305.000
de ricin et de pulghère	22.500	38.900	11.000
de lin	1.645.600	1.502.100	294.000
de ravison	42.500	7.600	22.000
de coton	26.720.000	23.388.300	12.800.000
de sésame	92 900	51.100	26.000
d'arachides	74 000	39.900	7.000
de colza	420.300	657.600	6.000
de moutarde	200	—	—
d'œillette	1.000	1.900	1.000
de pavot	—	3.400	—
de navette	13 600	15.300	9.000
autres	80.500	169.400	11.000
Huiles fixes aromatisées	300	2.000	3.000
Huiles volatiles et essences — de rose	627.300	841.600	3.500.000
de géranium rosat		32.100	1.639.000
toutes autres	36.900	396.700	14.046.000
Cire végétale de carnauba. de de myrica et autres	450 300	377.600	286.000
Gommes pures — d'Europe	26.100	42.900	17.000
exotiques	6 416.000	6.412.500	8.714.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	498.600	1.313.700	66.000
Goudron végétal	3.146 900	2.784.500	607.000
Huile de résine	42.200	33.200	8.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que le pin et de sapin — Scammonée	2.400	8.100	85.000
Autres	2.060.300	2.770.300	4.023.000
Essences de térébenthine	1.267.700	818.400	128.000
Baumes. Benjoin	132.200	231.000	238.000
de copahu	11.000	11.000	35.000
autres	110.000	167.400	344.000
Sucs d'espèces particulières. — Camphre brut	239 600	521.300	766.000
Camphre raffiné	891.700	477.000	2.539 000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	9.387.100	7.689.300	62.996.000

Exportation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sumac, fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	56.400	34.800	8.000
moulus	53.400	67.500	4.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	519.900	438.900	16.000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	140.500	667.400	—
Safran	64.500	57.200	3.710.000
Autres teintures et tannins	588.600	850.400	2 000

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Huiles fixes — d'olive	19.595.500	17.248.000	4.263.000
de palme	932.400	1.502.600	252.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	6.706.300	9.328.400	3.117.000
de ricin et de pulghère	4.031.000	5.610.200	2.656.000
de lin	4.165.300	4.803 600	1.608.000
de ravison	2 100	—	1.000
de coton	1.808.900	4.042.400	477.000
de sésame	7.256.500	14.636.300	7.704.000
d'arachides	4.562.000	7.257.900	4.062.000
de colza	1.390.200	2.446.900	1.068.000
d'œillette	714.400	1.341.700	977.000
de pavot	188.000	281.600	263.000
autres	1.076.300	1.648.300	1.038.000
Huiles fixes aromatisées	13.200	22.600	145.000
Huiles volatiles ou essences — de rose	4.330	283.200	928.000
de géranium-rosat	37.500	20 900	1.338.000
autres	645.900	608.400	16.027.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	60.500	64.800	6.000
Gommes pures — d'Europe	57 500	98.700	39.000
exotiques — Angleterre	869.000	926.900	
exotiques — Autres pays	1.526.800	1.907.700	
Totaux	2.395.800	2.834.600	2.987.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	31.064.200	24.312.200	4.944.000
Goudrons	1.218.300	1.311.800	192.000
Huile de résine	93.400	118.200	15.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	500	200	225 000
autres	785.500	880.400	1.106.000
Essence de térébenthine	6.736.500	8.359.400	4.757.000
Baumes — Benjoin	139.600	149.800	150.000
de copahu	5.600	4.700	4.000
autres	88.900	96.300	159.000

Importation (Suite).

Marchandises —		1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sucs d'espèces particulières	Glu	6.700	6.000	6.000
	Manne	36.800	52.600	114.000
	Aloès	85.100	60 900	20.000
	Opium	139.100	113.900	238.000
	Jus de réglisse	1,290.500	1.274.000	680.000
	Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux désséchés	600	1.500	1.000
Racines	Guimauve et althéa	3.300	1.000	1.000
	Réglisse	3 499 200	1 836.000	1.356.000
	autres	1.667.100	1.594.300	5.298.000
Herbes, fleurs et feuilles		1.620.300	1.272.300	3.657.000
Écorces	de citron, d'orange et de leurs variétés	210.100	87.000	219.000
	de quinquina	1.235.500	1.216.600	2.265.000
	autres	91.400	41.300	34.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture		65.500	79.700	49.000
Fruits	Baies d'airelles et de sureau	5.700	18.200	2 000
	Casse et tamarins	266.000	222.500	82.000
	autres	1 391.300	906.200	3 439 000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises —			1904.	1903.	1904. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.			1.956.459	2.053.223	4.696.000
Soufre	non épuré (minerai compris) Qm.		1.812.395	1.090.072	19.030.000
	épuré, en canons »		9 381	4.000	103.000
	sublimé »		8.203	1.870	81.000
Houille crue. Quint. mét.	Angleterre »		69.930.800	70.425.080	
	Belgique »		40.867.200	40.109.574	
	Allemagne »		8.860.100	10.715.027	
	Etats-Unis »		30.600	36.743	
	Autres pays »		4.229 900	3.766.637	
Totaux Qm.			123.918.600	125.053.061	201.435.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique »		5.276 300	5.368.735	
	Allemagne »		11.135.900	9.634.743	
	Autres pays »		177.000	240.327	
Totaux Qm.			16.589.200	15.243.805	33.953.000
Houille agglomérée	Angleterre »		1.234.600	948.784	
	Belgique »		3.879.700	4.548.520	
	Allemagne »		295 000	317.371	
	Autres pays »		32.600	533.721	
Totaux Qm.			5.441.900	6.348.396	10,297.000
Graphite et plombagine »			32.582	31.441	346.000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.			1.739.728	1.453.992	12.867.000
Bitumes »			171.779	275.729	1.014.000
Cire minérale ou ozokérite	brute »		1.543	1.084	155.000
	raffinée »		3.987	3 859	681.000
Jais »			42	52	29 000
Succin »			43	91	200 000
Huiles brutes de pétrole et de schiste	Quantit. imposées au poids	Russie »	138	65	
		États-Unis	160.957	496 884	
		Autres pays	591	4.840	
	Totaux		161.686	501.789	3.569.000
	Quantit. imposées au volume	Russie. Hect.	1.722.200	1.320.107	
		» Qm.	1.438.037	1.102.289	
		États-Unis	1.594.800	2.429.024	
		» Qm.	1.275.840	1.943.219	
		Autres pays	210.600	141.872	
		» Qm.	168.480	113.498	
Totaux		Hect.	3.527.600	3.891.003	34.405.000
		Qm.	2.882.357	3,159.006	

Exportation (Suite).

Marchandises —		1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sucs d'espèces particulières	Camphre brut	25.600	15.500	33.000
	Camphre raffiné	370.500	75.800	194.000
	Caoutchouc et gutta-percha	5.239.500	4.378.000	28.577.000
	Glu	3.500	28.100	2.000
	Manne	6.900	11.700	7.000
	Aloès	50.300	23.600	2.000
	Opium	128.300	107.300	7.000
	Jus de réglisse	1.172.600	1.181.600	510.000
Racines	Guimauve et althæa	13.700	11.400	11.000
	Réglisse	848.600	760.300	297.000
	autres	1.511.100	1.505.000	4.749.000
Herbes, feuilles et fleurs		2.127.500	1.959.200	4.892.000
Écorces	de citron, d'oranges et leurs variétés	118.200	87.800	56.000
	de quinquina	80.900	85.400	95.000
	autres	141.500	146.300	84.000
Lichens		177.400	180.800	133.000
Fruits	Baies de sureau, de myrtilles et d'airelles	29.400	34.500	14.000
	Casse et tamarin	156.300	156.800	21.000
	autres	710.900	747.700	1.608.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —			1904.	1903.	1904. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.			408.332	1.191.726	980.000
Soufre	non épuré, minerai compris. Qm.		84.287	202.709	885.000
	épuré, en canons ou autrement. Qm.		35.272	29.354	479.000
	sublimé, fleur de soufre Qm.		79.830	76 847	1.208.000
Houille crue	Belgique Qm.		6.669.600	5.457.800	
	Italie »		138.000	164.100	
	Suisse »		1.955.600	1.181.400	
	Algérie »		48 200	12.900	
	Autres pays »		3.480.700	2.386.200	
	Provisions de bord	Navires franç. »	9.179.800	9.143.200	
		Navires étrang. »	2.318.900	3.341.800	
Totaux			23.790.800	22.387.400	19.378.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique		448.300	295.833	
	Suisse		365.600	374.146	
	Autres pays		804.100	403.858	
Totaux			1.618.000	1.073 837	2.971.000
Houille agglomérée	Belgique		6.500	7.000	
	Suisse		65.500	14.800	
	Italie		—	—	
	Autres pays		325.800	241.100	
	Provisions de bord	Navires franç.	1.425.200	1.584.000	
		Navires étrang.	27.300	19.900	
Totaux			1,850.300	1.866.800	1.172.000
Houille (Cendres de)			177.400	109.549	88.000
Graphite ou plombagine »			7.687	6.144	33.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille Qm.			75.943	123.546	556 000
Bitumes »			306.563	314.733	1.826.000

Importation (Suite).

Marchandises			1904.	1903.	1904. francs.
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste	Quantités imposées au poids . . . Qm.		144	592	1.000
	Quantit. imposées au volume.	Russie. Hect.	429.600	297.642	
		États-Unis .	552.400	459.225	
		Autres pays.	306.700	86.035	
	Totaux		1.288.700	842.902	17.576.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole.	Russie. Qm		525.163	583.118	
	États-Unis		238.231	255.391	
	Aut. pays.		55.326	43.087	
	Totaux		818.720	881.596	9.612 000
Paraffine			9.807	7.049	655.000
Vaseline			273	437	12.000
Or et platine	Minerai . . . . kilogs		5.600	3.214	166.000
	battus en feuilles . . .		270	207	851.000
	tirés ou laminés . . .		369	668	1.107.000
	filés.		325	548	158.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc...			5.527	3.764	17.408.000
Argent	Minerai.		39.400	31.335	14.000
	battu, tiré, laminé ou filé		1.991	3.722	151.000
Cendres d'orfèvres . . . . Qm			6.004	5.921	773.000
Aluminium			154	180	45.000
Fer minerai.			17.385.137	18.328.201	24.334.000
Cuivre minerai			99.418	97.963	7 874.000
Plomb minerai.			252.312	201.717	3.405.000
Etain minerai			13.444	18.077	1.252.000
Zinc minerai			880.838	672.583	17.601.000
Nickel minerai			206.982	139.327	2.070.000
Mercure natif			2.079	2.199	1.199.000
Antimoine minerai			9 263	14.228	32.000
Manganèse minerai			1.056.518	1.099.300	12.678.000
Cobalt minerai			20.573	21.896	4.112.000
Minerais non dénommés . . .			63.532	162.915	645.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises			1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises	Guadeloupe.	3.496.000	3.873.300	
		Martinique .	2.272.200	2.731.500	
		Réunion. . .	3.282.500	4.695.200	
		Mayotte. . .	143.100	208.000	
		Nossi-Bé . .	—	—	
		Autres poss.	2.700	106.700	
	Totaux.		17.704 300	22.317.700	18.705.000
	Etrangers, de canne . .		38.300	119.700	27.000
	Étrangers de betterave. .		4.000	—	—
Vergeoises.			4.200	5.100	5.000
Sucres raffinés.	candis . . .		65.000	34.700	69.000
	autres . . .		184.000	33.900	15.000
Mélasses	pour la distillation.		4.931.300	3.832.000	—
	autres		188.600	235.500	10.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises			1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Engrais organiques	Guano.	Pérou. . .	5.800	4.352.200	
		Autres pays.	1.577.000	1.784.100	
	Totaux		1.582.800	6.136.300	317.000
	autres (non compris les superphosphates de chaux)		47.844.500	42.030.800	4.730.000

Exportation (Suite)

Marchandises		1904. quintaux	1903. quintaux	1904. francs.
Huiles de pétrole et de schiste	brutes.	662	555	6.000
	raffinées et essences. . . Hect.	111.200	125.608	602.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole . . . . Qm.		207.340	195.788	156.000
Paraffine		3.801	7.014	74.000
Vaseline		1.005	876	52.000
Or et platine.	battus en feuilles. kilogs	573	545	1.320.000
	tirés ou laminés . »	554	1.327	1.361.000
	filés . . . . »	48	154	20.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. . . . . kilogs		682	210	2.044.000
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . . . kilogs		7.743	19.720	726.000
Cendres d'orfèvre . . . . . Qm		4.087	4.669	390.000
Aluminium		6.640	6.657	2.055.000
Fer minerai		12.191.465	7.141.733	10.969.000
Cuivre minerai		67.748	52.007	3.022.000
Plomb minerai.		18.602	23.130	230.000
Étain minerai		10.116	12.451	939.000
Zinc minerai		577.795	627.313	11.540.000
Nickel minerai		22	225	—
Mercure natif		191	186	48.000
Antimoine minerai		11.913	9.039	63.000
Manganèse minerai		13.922	7.169	167.000
Cobalt minerai		889	1.052	176.000
Minerais non dénommés . . .		16.651	6.442	82.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises			1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises		1.965.700	3.301.100	1.931.000
	de l'étranger.		29 200	19.800	—
	indigènes	Angleterre .	12.095.300	4.047.700	
		Autres pays.	1.180.700	1.523.500	
	Totaux.		26.165.900	10 828.000	27.069.000
Sucres raffinés.	candi.		1.012.000	1.180 000	132.000
	en pains ou agglomérés.	Angleterre.	3.063.900	3.217.100	
		Belgique . .	22.300	10.500	
		Italie	7.900	12.000	
		Suisse . . .	1.675.900	1.513.200	
		Turquie . .	967.400	814.600	
		Maroc . . .	2.286.300	2.530.300	
		Autres pays d'Asie . . .	521.100	652.300	
		Uruguay . .	180.400	165.800	
		Rép. Argent	62.000	59.900	
		Zone franche	509.200	512.500	
		Algérie. . .	2.099.700	1.829.900	
		Tunisie. . .	677.900	572.800	
		Autres pays	862.500	904.800	
	Totaux.		12.936.500	12.795.700	36.187.000
	raffinés imparfaitem.		1.577.300	572.100	2.043.000
	vergeoises		1.974.400	2.180.900	2.467.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises		1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Engrais. organiques	Guano	691.300	775.100	138.000
	Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
	Autres, y compris les résidus de noir animal . . .	29.802.800	26.793.400	2.923.000

Importation (Suite)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Os calcinés à blanc	4.387.700	5.860.000	525.000
Noir d'os (noir animal)	647.500	1.391.200	141.000
Oreillons	6.762.500	7.651.500	793.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	5.687.100	7.320.200	4.826.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Éponges. brutes	459.000	639.300	6.685.000
Éponges. préparées	11.200	10.500	567.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués)	71.000	132.400	1.134.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	14.600	18.600	420.000
Autres substances	51.800	68.900	123.000

Exportation (Suite)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Os calcinés à blanc	150.700	142.100	17.000
Noir d'os (noir animal)	1.674.200	1.296.300	368.000
Oreillons	3.281.300	2.712.000	386.000
Autres produits et dépouilles d'animaux	534.100	461.600	445.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Éponges. brutes	227.800	323.500	525.000
Éponges. préparées	38.100	23.600	2.872.000
Musc	15 900	30.500	115.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	1.300	200	37.000
Autres substances	75.300	78.600	180.000

LE COKE AUX ÉTATS-UNIS

Les Etats-Unis ont produit en 1902, 25 401 730 tonnes de coke et 25 262 360 en 1903 ; on installe de plus en plus des fours avec récupération des sous-produits. En 1902, 5,5 de la production totale provenaient des fours à récupération, cette proportion s'est élevée à 7,4 en 1903 et elle sera certainement beaucoup plus grande pour 1904.

BIBLIOGRAPHIE

Guide de l'acétyléniste. Manuel pratique de l'éclairage au gaz acétylène, par M. R. Robine, prix 10 francs. Ch. Béranger, éditeur, Paris.

Cet ouvrage de 284 pages, consacré comme le nom l'indique à l'emploi de l'acétylène dans l'éclairage domestique confirme un grand nombre de renseignements très instructifs.

L'auteur débute bien entendu par la description du carbure de calcium et des usines où on le fabrique.

Malheureusement l'auteur a cru devoir commencer par un historique en contradiction absolue avec tout ce qui a paru dans le *Moniteur Scientifique* sur cette question.

Les ouvrages classiques ne devraient pas faire volontairement le silence sur ce qui ne plaît pas aux auteurs. C'est ainsi que publiant en appendice le texte de l'arrêté de la Cour de Paris, 4[e] chambre, du 5 février 1904, sur le carbure de calcium que nous avons donné dans le *Moniteur Scientifique* de juin 1904, p. 401, il oublie complètement de nous donner

le texte du jugement de la Cour de Berlin sur le même sujet publié dans le *Moniteur Scientifique* d'avril 1899. Pourquoi? L'historique des questions ne doit pas se faire à la manière du Père Loriquet.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

LE COMITÉ DE L'ASSOCIATION DES ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE de LYON

a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. J.-B. BALTHAZARD, Président de l'Association, 36, Cours du Midi, LYON.**

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

AVRIL 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1905

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1905

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

SUR LA DESSICCATION DE L'AIR
DANS LE
SOUFFLAGE DES HAUTS-FOURNEAUX [1]

NOTE DE M. G. CHESNEAU
Ingénieur en chef des Mines
Professeur à l'Ecole supérieure des Mines

Depuis quelques mois, il n'est bruit dans le monde métallurgique que de la découverte faite par M. Gailey, vice-président des Usines Carnegie à Pittsburgh (Pensylvanie) : M. Gailey ayant eu l'idée de soumettre à une dessiccation méthodique l'air alimentant les tuyères d'un haut-fourneau mis en expérience depuis le 11 août 1904, aurait de ce chef réalisé une économie en coke du cinquième de la consommation, et les Américains, dans leur enthousiasme, déclarent que le procédé Gailey est le perfectionnement le plus important apporté à la métallurgie du fer depuis bien longtemps [2]. On conçoit que ces expériences aient excité en Europe une vive curiosité en même temps qu'un certain scepticisme pour des résultats aussi considérables en regard d'une cause en apparence si insignifiante.

Voyons d'abord les faits tels que les expose M. Gailey dans son mémoire présenté le 25 octobre dernier au Meeting de l'*Iron and Steel Institute* ; nous examinerons ensuite les observations publiées par nos métallurgistes les plus autorisés.

Le haut-fourneau sur lequel ont porté les essais comparatifs de M. Gailey (Isabella furnace) a 27 m. 50 de hauteur et 417 mètres cubes de capacité totale ; il est muni de quatre appareils de chauffage du vent. Le débit du vent, soufflé par douze tuyères, était, avant les essais de dessiccation, de 1 132 mètres cubes par minute, et la température du vent aux tuyères de 363° C. : la production était de 368 tonnes de fonte par jour et l'on consommait par tonne de fonte produite 3 240 kilogrammes de matière (minerai, castine et coke) et 5 270 kilogrammes d'air. D'après les observations faites pendant de nombreux mois avant les essais de 1904, le nombre de litres d'eau introduits par heure avec ce débit de vent atteignait 583 en moyenne, mais avec des fluctuations énormes suivant le degré d'humidité de l'air, le chiffre moyen mensuel descendant à 277 litres en Février et atteignant un maximum de 900 en Juin. De plus, on a constaté que les variations du taux d'humidité sont très grandes d'un jour au jour suivant et même d'une heure à l'autre, sans toutefois atteindre un écart aussi grand que celui constaté en hiver et en été. On conçoit que de telles fluctuations ne soient pas sans influence sur la marche d'un haut-fourneau comme Isabella furnace, et c'est cette influence que M. Gailey a voulu élucider.

Pour y arriver, il a pris le parti d'amener l'air au haut-fourneau à un degré constant d'humidité, aussi faible que possible, et pour cela, il a refroidi l'air au-dessous de zéro, avant de l'envoyer aux machines d'aspiration et de là aux appareils réchauffeurs.

Le refroidissement de l'air a été obtenu en le faisant passer sur des tubes en serpentins de 50 millimètres de diamètre et d'un développement total de 27 kilomètres, parcourus par une dissolution de chlorure de calcium refroidie par des machines frigorifiques à l'ammoniaque. Ces serpentins sont disposés dans une chambre au bas de laquelle des ventilateurs électriques refoulent l'air pris directement dans l'atmosphère, et qui sort du réfrigérant à une température comprise entre 0° et — 10° C. Il y a deux machines frigorifiques, dont une de rechange, capables de fabriquer chacune 225 tonnes de glace par jour.

L'humidité de l'air se congèle sur les tubes et au bout d'un certain temps, il est nécessaire de débarrasser les tubes de cette gaine de glace pour ne pas entraver leur fonctionnement : dans ce but, les tubes sont divisés en trois sections indépendantes, et de temps en temps on remplace alternativement dans chacune d'elles la solution de chlorure de calcium refroidie, par de l'eau chaude. L'eau ainsi récoltée est en moyenne de 9702 kilogrammes par 24 heures, ce qui représente les deux tiers environ de l'humidité de l'air refoulé dans le haut-fourneau, ayant un taux d'humidité minime et surtout très régulier.

D'après M. Gailey, l'air ainsi desséché a été introduit à 465° C. au lieu de 363° C. sans changer les appareils réchauffeurs, a fait passer la production journalière du haut-fourneau de 368 tonnes de fonte à 447 et a réduit la dépense de coke, par tonne de fonte produite, de 960 kilogrammes à 770, soit une diminution de 19,8 °/₀. D'autre part, cet air aspiré froid et plus dense, a permis de réduire la vitesse de rotation des machines soufflantes de 114 à 96 tours par minute, d'où économie de force motrice d'environ 700 chevaux et réduction de la perte par entraînement, dans les gaz du gueulard, du minerai (qui est très fin), de 5 à 1 °/₀. Enfin, l'allure du haut-fourneau a été plus régulière et la fonte obtenue moins siliceuse et moins sulfurée : tous ces résultats étant uniquement dus, d'après M. Gailey, à ce que la dessiccation de l'air entraîne une plus grande uniformité dans la marche du haut-fourneau.

Dans une communication présentée le 28 novembre 1904 à l'Académie des Sciences, notre savant collègue, M. Lodin, Ingénieur en chef des Mines, professeur de métallurgie à l'Ecole nationale des Mines, discutant les résultats publiés par M. Gailey, calcule que l'économie en combustible attribuable à la moindre quantité d'eau à décomposer par le coke incandescent, quand on emploie de l'air desséché, ne représente que 2,8 °/₀ environ des chaleurs dégagées, ce qui est loin des 19,8 °/₀ d'économie de coke annoncés. Mais M. Lodin admet cependant que l'effet utile puisse être très supérieur à ce faible gain de calories, parce que la décomposition de la vapeur d'eau s'effectue au voisinage immédiat des tuyères, c'est-à-dire dans la zone où se produisent les phénomènes chi-

(1) *Bulletin Société Industrielle de l'Est.*
(2) Ch.-E. Heurteau, C. R. de l'Académie des Sciences du 21 nov. 1904.

miques ou physiques exigeant une température élevée (réduction de la silice, fusion de la fonte et du laitier, etc.), et un accroissement d'une centaine de degrés dans la température de cette zone peut avoir une influence considérable pour accélérer des réactions qui ne commencent à être sensibles qu'aux environs de la température atteinte dans le creuset. Mais, en portant le vent à 500° C. ou un peu au-dessus, au lieu de le dessécher, M. Lodin pense qu'on aurait obtenu un résultat équivalent, à beaucoup moins de frais, car il aurait suffi pour relever ainsi la température du vent, d'installer deux appareils de chauffage supplémentaires : en Europe où la température du vent aux tuyères est ordinairement de 700 à 800°, l'économie relative qu'on réaliserait sur la consommation de coke par tonne de fonte serait sans doute beaucoup trop faible pour justifier l'installation d'appareils coûteux en vue d'assurer la dessiccation du vent.

L'éminent directeur de la *Revue de Métallurgie*, M. Henry Le Châtelier vient d'apporter à son tour de nouveaux arguments de la plus haute importance dans ce débat scientifique et industriel [1]. Il estime que la dessiccation de l'air ne peut faire économiser plus de 5 % de coke, et que c'est dans une direction tout autre que celle indiquée par l'inventeur que doit être cherchée l'explication des faits annoncés. D'après M. Le Châtelier, le principal avantage de la dessiccation de l'air proviendrait de ce que l'emploi de l'air sec permet d'obtenir une fonte plus pure, moins sulfureuse (comme l'indique incidemment M. Gailey) avec un lit de fusion qui, en allure froide comme celle du fourneau Isabella, donne probablement de médiocres résultats et exigerait une allure chaude pour donner de bon produits. Avec l'air sec, le soufre du coke doit brûler devant les tuyères en donnant de l'acide sulfureux qui, en présence de l'oxyde de carbone, tend à se fixer sur la chaux en donnant du sulfure de calcium qui passe dans les laitiers ; les gaz sulfurés peuvent ainsi être absorbés en totalité sans avoir le temps d'arriver au contact du métal non encore fondu qui se trouve dans les régions plus élevées du haut-fourneau. Mais si le gaz du haut fourneau contient dès son entrée dans le creuset, de l'hydrogène provenant de la réaction de l'humidité de l'air sur le coke incandescent, l'hydrogène en présence de l'oxyde de carbone réagit sur le sulfure de calcium en donnant de l'hydrogène sulfuré qui s'élève dans le haut-fourneau et arrive au contact de l'éponge de fer très poreuse qui l'absorbe et ne peut plus se désulfurer en descendant dans les zones inférieures.

M. Le Châtelier a soumis cette prévision de la théorie au contrôle de l'expérience de la façon suivante : du sulfure de calcium fut chauffé à la température de 600° dans un courant d'oxyde de carbone une première fois sec, une seconde fois humide et, en troisième lieu, mêlé à 10 % d'hydrogène. Pour reconnaître la volatilisation des composés sulfurés, une lame d'argent fut placée dans le tube chauffé à la suite de la colonne de sulfure de calcium, puis à la suite du tube on disposa un barboteur avec une solution de nitrate d'argent. Avec le gaz sec, ni la lame d'argent, ni la solution ne noircissent ; avec le gaz humide, la lame d'argent ne noircit pas, mais la solution commença à se teinter et après une heure, on put recueillir un précipité noir très net de sulfure d'argent ; enfin, avec le gaz mêlé de 10 % d'hydrogène, la lame d'argent et la solution noircissent immédiatement. Ces faits autorisent donc à penser que les faits annoncés par M. Gailey sont bien exacts, mais qu'ils tiennent à une cause purement chimique, tout autre que celle qui leur avait été attribuée.

(1) Compte Rendu de l'Académie des Sciences du 28 novembre 1904. — *Revue de Métallurgie* de décembre 1904.

Que l'on adopte d'ailleurs l'explication d'ordre chimique de M. Le Châtelier ou celle exclusivement calorifique de M. Lodin, il paraît en tout cas bien acquis que les améliorations réalisées par M. Gailey fussent passées inaperçues, si le haut-fourneau mis en expérience avait été conduit à une allure plus chaude, avant les essais de dessiccation, et c'est ce qui explique sans doute que les métallurgistes européens n'aient pas constaté d'amélioration dans la marche de leurs hauts-fourneaux pendant les périodes particulièrement sèches. On peut donc conclure des travaux très intéressants suscités par la polémique à laquelle a donné lieu l'expérience de M. Gailey, que cette expérience, certainement très couteuse, ne doit être reproduite qu'avec une extrême prudence par les métallurgistes du vieux continent, qui paraissent avoir trouvé déjà depuis longtemps, dans le réglage de l'allure des hauts-fourneaux, une solution plus simple et probablement plus économique du problème abordé par M. Gailey avec la hardiesse et l'originalité propre aux Américains.

LA FABRICATION DE LA BARYTE
AU FOUR ÉLECTRIQUE [1]

Par **M. H. Becker**

De nombreux procédés ont été proposés pour la fabrication de la baryte au four électrique, mais peu sont entrés dans la pratique. Les uns prennent pour point de départ la whitérite ou carbonate de baryte, les autres la barytine ou sulfate de baryte.

La fabrication de la baryte, en partant du carbonate, est une opération simple et facile.

Il suffit, en effet, de transformer le carbonate en carbure de baryum et de décomposer ensuite ce produit par l'eau, pour obtenir d'une part de l'acétylène, d'autre part une solution de baryte que l'on peut faire cristalliser.

Les gisements de whitérite sont malheureusement assez rares et ce produit est, par conséquent, d'un prix trop élevé pour que l'on puisse l'utiliser dans l'industrie électro-chimique.

A Foligno, en Italie, la *Fabbricca di carburie*

(1) L'*Industrie électro-chimique*.

derivati fabrique au four électrique du carbure de baryum qu'elle décompose ensuite, par l'eau, en baryte et acétylène. Cependant le point de départ de cette fabrication est non pas la whitérite mais le carbonate de baryte produit dans la défécation des mélasses par la baryte et l'acide carbonique.

Les résidus de la défécation des mélasses sont mélangées dans des proportions déterminées avec du charbon, puis traités dans les fours électriques à soles mobiles. La masse déjà partiellement séchée finit de se dessécher, avant son arrivée dans les fours, pendant son passage dans les conduites d'alimentation de ces derniers.

Chaque four est alimenté, par le haut, par un tube presque vertical qui se trouve au centre d'un autre tube de diamètre beaucoup plus grand. Entre ces deux tubes brûle l'oxyde de carbone qui se dégage du four. La combustion de l'oxyde de carbone est entretenue par l'air qui pénètre dans le gros tube par des ouvertures aménagées à cet effet dans les parois de ce dernier.

Nous ne croyons pas que ce procédé soit employé ailleurs qu'à Foligno. Deux inconvénients nous paraissent devoir s'opposer à son développement. Ce sont : 1° la grande quantité d'eau que les écumes de défécation des mélasses renferment et qu'il faut éliminer ; 2° la nécessité d'être installé non loin des sucreries auxquelles on vend la baryte, à cause des frais de transport des écumes.

L'acétylène produit à Foligno, en traitant le carbure de baryum par l'eau, est utilisé à fabriquer du du noir de fumée. Ce procédé qui cependant est très intéressant, a été breveté par MM. Giorgio Levi, Felice et Garelli et la Societa Italiana di Forni Elettrici.

La Societa Industriale Elettrochimica dit Pont Saint-Martin a fait breveter un procédé de fabrication de la baryte en partant du sulfate de baryte. Son procédé consiste à faire d'abord du sulfure puis du carbonate qui est transformé ensuite en carbure. Ce procédé n'est qu'un groupement de procédés connus. Nous ne pourrions dire s'il est utilisé à l'usine de Pont-Saint-Martin et même si on y fabrique de la baryte. En Autriche il existe une fabrique de baryte travaillant sans doute d'après le procédé Bradley et Jacobs. En France quelques usines ont essayé de faire de la baryte, mais ont rapidement abandonné pour des causes inconnues. Il n'en est pas de même aux Etats-Unis où une importante société « The United Baryum Company » qui fabrique actuellement 12 tonnes de baryte par jour a décidé de porter sa fabrication à 60 tonnes. Le procédé employé est celui de Bradley et Jacobs.

Ce procédé consiste à chauffer au four électrique la barytine additionnée d'une quantité donnée de charbon. Il faut mettre assez de charbon pour réduire une partie seulement du sulfate en sulfure. Il se forme ainsi d'abord un mélange de sulfate et de sulfure, puis du sulfure et de l'oxyde. Les formules des réactions qui se produisent sont les suivantes :

$$BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO$$
$$3BaSO^4 + BaS = 4BaO + 4SO^2.$$

Ces réactions peuvent aussi être formulées ainsi :

$$BaSO^4 + C = BaO + SO^2 + CO.$$

Ce procédé permet d'obtenir un mélange renfermant 60 % d'oxyde de baryum et à peu près 40 % de sulfure de baryum. La quantité de sulfate non décomposé est inférieure à 1 %.

L'usine de la United Baryum Company comprend 3 fours de 400 H. P., chaque four absorbant 2 500 ampères sous 120 volts [1].

Ces fours du type ordinaire sont revêtus intérieurement de blocs de carbone. Les électrodes qui sont placées verticalement sont élevées ou abaissées au moyen de petits moteurs électriques. Chaque électrode passe dans une ouverture carrée aménagée dans le couvercle du four formé d'une espèce de grille en tuyaux en fer parcourus par un courant d'eau et enfermés dans une matière non conductrice.

Les ouvriers chargés des fours les alimentent très lentement à cause du dégagement tumultueux de gaz qui se produit si ce travail est fait trop rapidement.

A de certains intervalles on procède à la coulée de la matière. Cette dernière est mise sous forme de blocs d'environ 0m,90 × 1m,20 sur 7 à 8 centimètres d'épaisseur. Ces blocs sont concassés et la matière est traitée à l'eau chaude. La solution obtenue ainsi est abandonnée dans des cuves de cristallisation où l'hydrate de baryte $Ba(OH)^2\ 8H^2O$ se sépare en cristaux. Ces derniers sont lavés rapidement avec de l'eau froide, essorés et emballés aussitôt. La solution qui renferme encore le sulfure de baryum est utilisée pour la fabrication des sels de baryte, soit de carbonate, soit de sulfure, des produits qui ont des débouchés.

L'acide sulfureux est employé à la United Baryum C° à essayer de fabriquer de l'acide sulfurique.

LES MÉDICAMENTS
ET LA TAXE SUR L'ALCOOL EN ALLEMAGNE

Rapport du consul américain. Sep. 27, 1902.

(*Journal of the society of chemical industry*. p. 1312, XXI.)

Au 1er octobre 1902, la loi exemptant de droit, l'alcool appliqué aux médicaments subira une modification qui aura pour effet d'imposer une taxe uniforme sur l'alcool quel que soit son emploi.

Comme l'application de cette loi augmentera les frais de fabrication des médicaments dans lesquels l'alcool est employé et comme, d'autre part, les différents États allemands ont, en outre, chacun un tarif fixe sur les drogues, l'association des pharmaciens allemands a l'intention de proposer une augmentation de prix sur tous les médicaments alcoolisés ou ayant exigé de l'alcool dans leur préparation.

---

(1) *Electro-Chemical Industry*, p. 16, année 1902.

EXPLOSIFS, MÈCHES, ETC.

Ministère des affaires étrangères. Séries diverses n° 582.

(*Journal of the society of chemical industry.* p. 1312. XXI.)

Table des explosifs employés dans les mines françaises (District de la Loire).

Explosifs	Groupe de Saint-Etienne		Groupe de Rive de Gien	
	1900	1901	1900	1901
Dynamite en Liv. .	63 628	67 654	15 413	4 521
Grisonnite » . .	49 836	65 301	19 250	11 715
Grisontine » . .	126 749	131 610	26 422	37 455
Poudre noire » . .	56 806	42 033	2 695	2 552

PRODUITS CHIMIQUES FINS, ETC.

Droits d'importation prohibitifs sur la morphine à l'entrée en Chine.

(*Board of Trade. J.* 2 Oct. **1902**. *Journal of the society of chemical industry.* p. 1321, XXI)

Un droit de 3 taels (environ 7 sch. 9 pen. par once de 31,09) sera perçu sans exception des anciens contrats sur la morphine à partir du 31 octobre prochain, lorsque le nouveau tarif sera mis en vigueur.

Le traité récemment négocié contient une clause prohibant d'une façon générale l'entrée de la morphine, sauf celle destinée à l'usage médical.

Cette clause n'aura force de loi que lorsque les articles du traité auront été agréés par les signataires et la morphine en cours de route ne sera touchée par ce dernier dispositif qu'à la date précitée (31 octobre 1902).

L'INDUSTRIE MINIÈRE AU CHILI

(*The Engineering and Mining Journal*, p. 411)

Il existe quelques républiques sud-américaines qui peuvent égaler le Chili en importance minière. Le nitrate de soude est tiré presque exclusivement du Chili. Les autres parties du monde n'en produisent que des quantités insignifiantes. Cette industrie concentrée dans quelques mains s'étend de Sazpampa à Lagunas et de Tocapilla à Taltal. La partie exploitée, la plus importante, se trouve dans la province de Tarapaca.

La partie minière proprement dite se développe, bien que la dépréciation des prix de l'argent et du cuivre ait porté atteinte à la production l'année passée.

Le Chili est le second grand marché de minerais d'argent dans l'Amérique du Sud. Les principales mines sont situées dans le district de Caracoles à 150 milles de Antofagasta à l'intérieur des terres.

Les mines sont louées à bail. Les locations payent au propriétaire une redevance de 15 à 30 % sur la valeur du minerai, déduction faite des frais d'extraction.

Les usines établies pour le traitement du plomb argentifère sont à Antofagasta. L'une, située dans les faubourgs de Bella-Vista, appartient à la *Antofagasta Smelting Works* ; l'autre est à Playa Blanca ; elle a pour propriétaire la Cie des Mines de Huanchaca où sont intéressés des capitalistes américains et français.

Les mines de cuivre sont placées entre les provinces de Coquimbo et Atacama. Les capitaux anglais y sont fortement engagés. Le Chili est le troisième grand marché du monde entier.

Dans la partie nord du Chili, notamment dans la province de Antofagasta, on trouve de vastes dépôts de borate de calcium exploités par la société anglaise *The borax consolidated*, qui a étendu son action sur les gisements les plus considérables. Des mines de manganèse sont exploitées dans les provinces de Coquimbo et Atacama.

Les rendements varient annuellement entre 20 000 et 25 000 T. La richesse moyenne du minerai est de 50 % de manganèse pur, 10 % de silice et un peu moins de 1/10 % de phosphore.

PRODUCTION DU BISMUTH [1]

Par **F. Struihars Ph. D.**

(*The Engineering and Mining Journal*)

La production du minerai de bismuth aux Etats-Unis s'est élevée en 1901 à 318,6 sh. T. (sharb ton 907 k.) contre 220 Sh. T. en 1901. L'Etat du Colorado a suffi à cet approvisionnement ; Lake county entre pour 253,6 T. — rendement en bismuth pour 4 % — Ouray Country pour 65 T, dont la teneur en métal varie entre 6 et 12 %.

Le minerai contient en moyenne une à deux onces d'or et 5 à 6 onces d'argent qui couvrent les frais d'exploitation. Le prix du bismuth varie de 8 à 11 dollars par unité.

Les demandes en bismuth métallique sont assez limitées et les producteurs sont peu portés à nous fournir des détails sur la production annuelle et les conditions.

Ce que nous pouvons asssurer, c'est que la valeur de 318,6 T. se monte à 25 488 dollars, déduction faite des frais de transport et de traitement, c'est-à-dire une moyenne de 80 dollars par tonne. Le minerai est acheté, soit par la maison Leadville Sampler à Leadville, soit par the State Ore Sampleng Works à Denver, d'où il est expédié à Johnson, Mathey et Cie Ld. à Londres.

L'approvisionnement du monde entier en bismuth métallique dépend absolument de la maison Johnson Mathey et Cie et du gouvernement de Saxony dont

(1) Extrait des *Ressources minérales des Etats-Unis*, **1901**. Cadastre géologique. Etats-Unis.

les intérêts sont liés et qui règlent, par conséquent le prix du métal ainsi que celui du minerai.

Il est certain que la production de ce métal dépasse la consommation et que cet état de choses a nécessité une association d'intérêts qui permet de maintenir des prix rémunérateurs pour les propriétaires de mines.

La série des prix pour le minerai est basée d'après le prix courant du métal. Il en résulte que le métal, étant par exemple, à 1 sh. 25 la livre, les prix du minerai par tonne, déduction faite des frais de traitement, seront les suivants :

Minerai riche à 10 %	150 doll. la T.
» 15 »	250 »
» 20 »	350 »
» 30 »	550 »
» 40 »	750 »
» 50 »	1 000 »

L'importation du bismuth aux Etats-Unis en 1901 a été de 165 182 £ (1 £ = 0 k. 453) dont la valeur est de 239 061 dollars contre 180 433 £ évalués à 246 597 dollars en 1900.

A ajouter une petite quantité de bismuth employé pour les préparations pharmaceutiques.

La moyenne mensuelle des prix de gros par livre de métal (F. o. b à l'usine) sont les suivants.

Janvier à Mars	2,25 doll.
Avril à Juin	2,05 »
Juillet à Août	2,02 1/2 »
Septembre	1,64 »
Octobre à Décembre	1,50 »

La présence du bismuth à l'état libre ou combiné est signalée un peu partout et en particulier dans les Etats de l'Ouest.

Le principal minerai de bismuth rencontré au Colorado est sous forme de carbonate dont les principaux gisements sont sur les territoires suivants : Lake, Larimer, Boulder et Chaffie.

Le bismuth natif est trouvé dans les comtés de Summet, Jefferson, Boulder et Larimer. Le tellurate et tellurure dans les comtés de Boulder et d'Ouray. La bismuthite (sulfure) dans les comtés de Park, Custer, Ouray, Hinsdale, Cleav Creek, La Plata, Boulder, San Juan et Lake.

LA PRODUCTION AUSTRALIENNE DE L'OR

(*The Engineering and Mining Journal*)

La production de l'or dans les gouvernements de l'Australie et de la Nouvelle-Zélande s'est mieux soutenue qu'on aurait pu le penser.

Malgré une sécheresse continuelle sur une grande partie du continent australien, à laquelle il faut joindre quelques autres mécomptes, il y a eu peu de changements dans ces deux Etats en comparaison de la forte augmentation de production de l'ouest australien.

Nous avons maintenant les chiffres se rapportant à presque tous les Etats pour les six premiers mois de l'année courante que l'*Australian Mining Standard* a réduits en or fin d'après les documents fournis par les différents districts miniers.

Dans la table ci-dessous, les valeurs sont données en dollars. Nous y avons joint les faibles rendements du sud australien et de la Tasmanie.

Les chiffres de ce premier semestre, comparés avec les six premiers mois de 1901, sont les suivants :

	1901 Dollars	1902 Dollars	Augmentation ou diminution en dollars
Ouest Australien. . . .	15 746 319	18 396 031	+ 2 649 712
Victoria	6 948 398	6 889 125	— 59 273
Queensland	5 387 346	5 822 532	+ 435 186
New South Wales . . .	2 157 923	2 361 796	+ 244 273
Tasmanie et Sud Australien	950 000	1 025 000	+ 75 000
Total pour l'Australie . .	31 149 586	34 494 484	+ 3 344 898
Nouvelle Zélande. . . .	3 890 878	4 065 830	+ 174 952
Total	35 040 464	38 560 314	+ 3 519 850

L'augmentation pour l'année 1902 est de 10 % qui, pour les 3/4, doit être attribuée à l'ouest australien. Il est encourageant de constater que les Etats qui ont réalisé de petits bénéfices ont néanmoins fait face à leurs affaires.

Le seul qui soit en perte est la Victoria, et encore cette diminution est moindre d'un pour cent. Le *Queensland* gagne 8 %. Le New South Wales 11 % sur sa production relativement petite.

A part l'ouest australien on s'attend partout à une baisse dans la production.

Le second trimestre a manifesté un changement dans l'allure des affaires. Il est probable que la production de l'or en Australie, pour 1092, sera en augmentation par rapport à celle de l'année dernière.

BIBLIOGRAPHIE

Fabrication de la margarine et des graisses alimentaires, par J. Fritsch, 1 volume in-12, avec figures dans le texte, 1905. Prix : broché, 4 fr. 50, relié percaline, 5 francs. H. Desforges, éditeur, 39, quai des Grands-Augustins, Paris.

L'industrie de la margarine, quoique d'origine relativement récente, a pris un développement considérable dans l'alimentation.

La fabrication de la margarine et des autres graisses alimentaires consiste essentiellement à raffiner les graisses brutes et à les transformer en produits d'une conservation facile, sous une forme qui rappelle sensiblement celle du beurre. Les opérations dont on trouvera l'exposé dans ce volume démontrent que les soins et la propreté qu'on y apporte sont analogues à ceux qu'on apporte à la préparation du beurre naturel. Après une introduction sur les graisses et les huiles alimentaires et l'Etat actuel au point de vue technique, l'auteur consacre la première partie à la fabrication des graisses alimentaires, margarine, et produits analogues. La seconde partie roule sur le contrôle chimique des graisses alimentaires. Enfin

l'auteur termine son ouvrage par un chapitre consacré à la législation française relative à la margarine.

Cours de mécanique appliquée aux machines, par J. Boulvin, ingénieur honoraire des ponts-et chaussées, ancien élève de l'école d'application du génie maritime, professeur à l'université de Gand, 3e fascicule, théorie des machines thermiques (2e édition). Un volume in-8 raisin de 560 pages avec 203 figures intercalées dans le texte. Prix broché : 12 fr. 50, E. Bernard, 29, quai des Grands-Augustins, 29, Paris.

La première édition de ce volume date de 1893 ; elle était à jour au moment où elle a paru, et elle était même en avance, par la méthode, sur les ouvrages de l'époque.

De grands progrès ont été accomplis dans les machines thermiques depuis dix à douze ans. La vapeur surchauffée, le moteur à explosion de grande puissance alimenté par gazogène ou haut-fourneau, le moteur à essence, à pétrole, etc., et enfin la turbine à vapeur, ont pris presque simultanément dans l'industrie une place considérable.

Aussi l'auteur n'a pas hésité à refondre entièrement sa première édition et à en faire plutôt un nouveau livre qu'une réédition, simplement augmentée, du premier.

Les principaux changements à signaler sont : la théorie de la vapeur surchauffée, l'analyse calorimétrique des machines à vapeur, étendue à tous les cas qui se présentent dans la pratique, les moteurs à explosion, pour lesquels il a été tenu compte des valeurs pourtant encore incertaines attribuées aux chaleurs spécifiques par MM. Mallard et Le Châtelier ; l'étude organique de ces moteurs a été mise au courant, en même temps que l'exposé a été étendu aux machines à essence et à pétrole ; la théorie de l'écoulement des vapeurs a été complétée, et celle des turbines a reçu des développements suffisants pour le calcul de ces moteurs.

Auskunftsbuch für die chemische Industrie IV Jahrgang, par H. Blucher, Gustav. Ziemsen, éditeur, Wittenberg, 1905. Prix, 8 marcs.

Cet ouvrage de 1126 pages, livre de renseignements pour l'industrie chimique, est un véritable dictionnaire de chimie mis continuellement à jour en tenant compte des brevets, prix de revient, de l'année, noms des fabricants pour les produits chimiques les plus usuels ou ceux sur lesquels l'attention des chimistes est précisément appelée. L'ouvrage se termine par des tables qui permettent aux chimistes de ne pas avoir recours aux autres ouvrages.

Constitution de la terre arable, par MM. Delage et Lagatte, professeurs à Montpellier, Coulet et fils, éditeurs, 5, Grand'Rue, Montpellier, 1905, 1 broch. de 25 pages. Prix : 1 fr. 25.

Dans cette étude faite en minéralogistes, les auteurs ont montré qu'une terre arable offre une composition identique à celle des roches qui lui ont donné naissance. En examinant une terre au microscope on peut déceler son origine. Les auteurs citent trois exemples de terres arables prises au hasard dont la composition est celle que l'on pouvait prévoir en consultant une carte géologique. L'analyse minéralogique est ainsi supérieure à l'analyse chimique. C'est comme pour l'appréciation des aliments où la dégustation l'emporte sur l'analyse chimique et souvent la rectifie pour les vins, par exemple. Seulement, ce que les auteurs ne disent pas, c'est qu'il faut avoir comme eux des connaissances minéralogiques très étendues pour reconnaître au microscope les espèces minérales, tandis qu'avec une analyse chimique et du toupet on publie, comme Moissan, des chiffres quelconques qu'on arrange quand d'autres vous en donnent l'interprétation exacte. C'est pour cela que « la chimie est une science expérimentale » (voir Exposit. Saint-Louis), l'expérience étant faite par ceux qui sont les éternels anonymes.

Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par C. Crinon (Rueff, éditeur, 106, boulevard Saint-Germain, Paris. Prix : 4 francs.

M. Crinon, bien placé comme directeur du *Répertoire de Pharmacie* pour présenter les médicaments nouveaux ayant fait leur apparition dans le courant de l'année qui vient de s'écouler, publie la 12e édition (1905) de sa Revue qui est en même temps un véritable formulaire.

Continuant de se conformer au système qu'il a adopté dans le principe, M. Crinon a consacré peu de place aux substances encore peu étudiées et ne paraissant pas destinées à un véritable avenir thérapeutique, et les développements dans lesquels il est entré ont été, en général, proportionnés à l'importance réelle ou présumée des médicaments.

Le plan de l'ouvrage est resté le même : on y trouve indiqués sommairement et successivement, pour chaque substance, le mode de préparation, les propriétés physiques et chimiques, les caractères distinctifs, l'action physiologique, l'action thérapeutique, les formes pharmaceutiques qui se prêtent le mieux à son administration, et enfin, les doses auxquelles elle peut être prescrite.

Cours de chimie à l'usage des étudiants du P. C. N., par R. de Forcrand, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, directeur de l'Institut de chimie de l'Université de Montpellier. Deux volumes in-8 (25 × 14) se vendant séparément. Tome I : *Généralités. Chimie minérale.* Volume de VI-325 pages avec 16 figures ; 1905, prix : 5 francs. Tome II : *Chimie organique. Chimie analytique.* Volume de 317 pages, avec 19 figures ; 1905, prix : 5 francs. Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (6e).

Voici comment l'auteur présente son ouvrage. Pendant ces dix dernières années, dit-il, nous nous sommes rendu compte, plus exactement qu'on ne

pouvait le faire au début, de la nature de l'enseignement qu'il convient de donner aux étudiants P. C. N.

Il m'a semblé que la plupart des ouvrages déjà publiés étaient ou trop élémentaires ou trop complets, et je me suis attaché à donner à chacun des chapitres un développement tel que ce cours puisse être enseigné en une année entière à raison de trois leçons par semaine, comme le veut le programme officiel. Je me suis abstenu, en outre, de donner aucun détail sur les applications médicales ou pharmaceutiques des substances décrites.

En un mot, j'ai pensé que le certificat P. C. N. n'était ni un baccalauréat ni une licence, mais un intermédiaire entre les deux, et que, d'après l'esprit de notre programme, les leçons qui s'y préparent devaient être exclusivement scientifiques.

Déjà les circulaires ministérielles indiquaient que cet enseignement ne s'adressait pas seulement aux futurs étudiants en médecine. Certaines réformes récentes relatives aux bourses de licence, à l'Ecole normale supérieure, aux agrégations de philosophie et de sciences naturelles, ont confirmé cette manière de voir.

C'est pourquoi ces leçons pourront être utiles à tout étudiant qui, possédant déjà les connaissances élémentaires du baccalauréat, désire pousser plus avant. Ceux qui se préparent à nos grandes écoles, ainsi que les élèves de nos écoles spéciales (agriculture, pharmacie, commerce, etc.), y trouveront sans doute, aussi, des enseignements utiles.

Nous ne voulons relever qu'une erreur d'autant plus importante que l'ouvrage s'adresse à des étudiants auxquels il est nécessaire de ne pas donner de notions fausses. A propos du carbone l'auteur arrive au diamant et comme l'ouvrage est élémentaire il ne parle d'aucun des auteurs qui, comme Hennay, Friedel, peuvent être considérés comme ayant préparé de la poudre de diamant artificiel. Hennay (1880) obtenait des cristaux renfermant 97,85 % de carbone. Mais s'il passe sous silence ces auteurs dont l'un (Friedel) a le tort grave d'être mort, il se rattrape sur M. Moissan et écrit :

« C'est M. Moissan, qui, en 1892, a obtenu les résultats les plus nets, M. Moissan eut l'idée (une riche idée) de plonger la fonte liquide dans l'eau froide, de manière à solidifier brusquement la couche extérieure (on dirait véritablement qu'il s'agit d'un corps mauvais conducteur) ; il en résulte que dans la masse centrale, qui, elle, se solidifie peu à peu et est emprisonnée par la couche extérieure solide, il se produit *une pression énorme* qui modifie les conditions de cristallisation du carbone. » On voit que l'auteur n'a pas lu les articles de M. Georges Friedel et de M. Ch. Combes prouvant, avec expériences à l'appui, que la pression ne jouait aucun rôle dans le bloc de M. Moissan. M. de Forcrand ajoute : « On obtient ainsi de très petits diamants, de quelques dixièmes de millimètre de diamètre, tout à fait identiques par toutes leurs propriétés aux diamants naturels. » Est-ce que les diamants naturels brûlés dans l'oxygène laissent 16 % de cendres comme les cristaux de M. Moissan qui avait oublié de prendre de la fonte exempte de silice.

Causeries sur le Radium et les nouvelles radiations, Rayons cathodiques, Rayons X, Haute fréuqence, Télégraphie sans fils, etc., par Georges Claude, ingénieur. 1 volume in-8 de 132 pages, avec 44 figures. Prix 3 francs. (Vve Ch. Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris VIe).

Ces causeries permettront à tout le monde de se mettre au courant de ces passionnantes recherches, de ces surprenantes applications aussi qui ont noms : télégraphie sans fils, rayons cathodiques et rayons X, radiographie, haute fréquence, le tout exposé dans ce style clair et sans prétention qui vient de valoir, à M. Georges Claude, *le prix Hébert*, de 1 000 francs, décerné par l'*Académie des Sciences.*

Ces pages avaient déjà paru dans la nouvelle édition de l'*Electricité à la portée de tout le monde*, de M. Georges Claude, mais, pour ce tirage à part, l'auteur a fait subir à son texte primitif des modifications qui en font un tout indépendant et qui n'exige pour être compris, aucune lecture préalable. C'est certainement le travail le plus intelligible qui ait été publié jusqu'ici sur le radium et les nouvelles radiations.

PETITES NOUVELLES

CONGRÈS
DE CHIMIE ET DE PHARMACIE

Organisé à l'occasion de l'Exposition Universelle et Internationale de Liège du 27 au 30 Juillet 1905

Le Comité d'organisation qui siège à Liège, 166, place des Carmes, invite tous les Chimistes et Pharmaciens à participer à ce Congrès.

Le Congrès se compose de membres effectifs et de membres protecteurs.

Les membres effectifs paient en s'inscrivant une somme de 10 francs.

Seront membres protecteurs toutes les personnes et toutes les sociétés qui auront versé une cotisation minimum de 100 francs.

Les adhérents recevront toutes les publications du Congrès : Rapports, Compte-rendu, etc.

En adhérant au Congrès, chaque membre se fera inscrire dans les sections aux délibérations desquelles il désire participer. Il a cependant le droit d'assister aux séances des autres sections et d'y prendre part aux délibérations et aux votes.

Le Comité d'organisation a résolu de mettre à l'ordre du jour des diverses sections un certain nombre de questions dont le programme est annexé au présent règlement. Des rapports sur ces questions seront envoyés aux adhérents au fur et à mesure de l'impression. La discussion de ces questions aura la priorité.

D'autres questions pourront être soumises dans les diverses sections, aux délibérations des membres. Les communications personnelles que les membres désireraient faire à cette fin devront être envoyées au moins trois mois avant la date fixée pour l'ouverture du Congrès. Le Comité d'organisation décidera s'il y a lieu d'en ordonner l'impression intégrale ou limitée et la distribution.

Les membres pourront en outre, à la suite de l'ordre du jour et avec l'approbation du Comité d'organisation ou du bureau du Congrès, présenter des communications originales importantes, dont le sujet devra être communiqué au Comité d'organisation au moins quinze jours avant le Congrès. Ces communications ne pourront faire l'objet d'un vote.

Les communications pourront être exposées en français, en allemand ou en anglais.

Les décisions prises dans les diverses sections, dans des séances de sections réunies ou dans des assemblées générales sont définitives, n'engagent que les réunions qui les ont votées et ne sont pas soumises à la ratification de l'assemblée générale de cloture.

PROGRAMME PROVISOIRE

Section I

Chimie générale. — Physicochimie.

Les applications des températures critiques à l'analyse des corps organiques (M. L. Crismer, professeur à l'Ecole militaire et à l'Université de Bruxelles.

Section II

Chimie analytique et industrielle minérale, y compris la métallurgie. — Appareils et Instruments.

Ueber Schiedsanalysen (Sur les analyses contradictoires), (Dr H. Fresenius, professeur à Wiesbaden).

Action catalytique de différents oxydes dans la préparation du sulfate de sodium (M. J. Krutwig, professeur à l'Université de Liège).

Dosage de l'eau sous ses divers états dans les phosphates de chaux (M. E. Winssinger, Dr en Sciences à Aiseau).

Dosage du manganèse par le permanganate (M. de Koninck, professeur à l'Université de Liège).

Méthode uniforme pour le dosage du cuivre et du plomb (M. Willenz à Anvers).

Principes uniformes pour le prélèvement des échantillons destinés à l'analyse (M. Lecocq à Charleroi).

Formuler des principes pour la définition précise des résultats de l'examen des combustibles (M. Lecocq à Charleroi).

Questions posées : Formuler des méthodes uniformes pour le dosage du Mn, du P et du S dans les fontes et les aciers.

Formuler des méthodes uniformes pour le dosage de l'argent, de l'antimoine et du zinc.

Examen des substances nécessaires pour les analyses volumétriques; prescriptions pour leur préparation et leur production à l'état pur.

Préparation uniforme des réactifs.

Formuler des principes uniformes pour la définition, l'examen et la vérification des appareils de mesure des volumes.

Formuler des principes uniformes pour la définition, l'examen et la vérification des appareils de mesure des volumes.

Formuler des principes uniformes pour l'examen et la vérification des instruments nécessaires pour la densimétrie et l'aréométrie.

Instructions pour la vérification des balances et des poids pour analyses.

Formuler des principes uniformes pour présenter le résultat des analyses.

Dosage du soufre dans les pyrites.

Section III

Chimie industrielle organique : sucrerie, industrie des fermentations, tannerie, teinturerie, etc.

Arrêter la meilleure méthode, parmi les procédés employés, pour la détermination de l'extrait sec des moûts de brasserie et en général des produits de conversion de l'amidon par les acides et la diastase (M. Van Laer, directeur de l'école supérieure de Brasserie de Gand).

Influence des sels contenus dans l'eau sur la fermentation alcoolique (M. J. Krutwig, professeur à l'Université de Liège).

Déterminer la valeur comparative des orges des différentes régions belges et des orges étrangères (M. De Namur, à Liège).

Influence de l'oxygène de l'air sur les cossettes de betteraves, au point de vue du rendement en sucre (M. Bertrand J., Dr en Sciences, pharmacien à Liège).

Théorie de la teinture (M. G. Gillet, professeur à l'Ecole supérieure des textiles de Verviers).

Etude du procédé de tannage par voie hydrodynamique (M. Nihoul Ed., Dr ès sciences, répétiteur à l'Université de Liège).

Section IV

Chimie pharmaceutique. — Pharmacie pratique. Toxicologie

Le dosage des alcaloïdes (M. Jorissen A., professeur à l'Université de Liège).

Sur le dosage des alcaloïdes des Solanées et leurs préparations (M. W. Dulière, inspecteur des pharmacies à Namur).

De l'essai du sulfate de quinine (M. Hairs E., chef des travaux à l'Université de Liège).

Sur l'essai méthodique des vins usités en pharmacie (M. Duyck M., pharmacien, chimiste du ministère des finances, à Bruxelles).

Etude des préparations à base d'iode et de tanin (M. Vasal, pharmacien à Namur).

De la stérilisation des médicaments (M. Schoofs Fr., pharmacien, Dr en médecine à Liège).

La recherche toxicologique de l'arsenic dans l'état actuel de nos connaissances (M. Denigès, pharmacien, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux).

Sur la recherche toxicologique de la morphine (Dr Gérard Er., professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie, Lille).

Question posée : Dosage de l'arsenic dans les papiers peints, les tissus, etc.

Section V

Chimie des denrées alimentaires.

Recherche de la saccharine dans les denrées alimentaires (M. Jorissen A., professeur à l'Université de Liège. — M. Wauters J., chimiste-adjoint de la ville de Bruxelles).

La réfractométrie du lait (MM. Dr Henseval, inspecteur-directeur du laboratoire du service de santé et d'hygiène

et Mullie, inspecteur-vétérinaire adjoint au Ministère de l'Agriculture).

Méthode uniforme pour l'analyse du lait (M. Delaye L., pharmacien en chef de l'hôpital civil des Anglais à Liège).

Questions posées : Analyse des substances contenant de l'acide tartrique.

Dosage de l'acide salicylique, de l'acide borique, de l'acide benzoïque et d'autres substances employées pour la conservation des aliments.

Section VI

Chimie agricole

L'altérabilité du sol arable, par M. Adrien Mercier, directeur du laboratoire d'analyse de l'Etat, à Hasselt.

L'eau et la loi du minimum en matière de fertilisation des terres, par M. l'Abbé Louis Thiry, ingénieur agricole, professeur à Visé.

Détermination de la valeur agricole réelle des scories de déphosphoration, par M. A. Grégoire, directeur ad. int. de l'Institut chimique et bactériologique de l'Etat, à Gembloux.

Les combinaisons phosphorées organiques des graines, par M. Carpiaux, assistant à l'Institut chimique et bactériologique de l'Etat, à Gembloux.

Influence de la pulvérisation des phosphates arénacés sur leur solubilité, par M. L. Ledoux, chimiste au laboratoire de l'Etat, à Mons.

Le contrôle du lait dans les fabriques de beurre, par M. Schoofs F., pharmacien, docteur en médecine.

Complément qu'il serait désirable de voir ajouter au contrôle des laboratoires agricoles, par M. Alex. Lonay, ingénieur agronome de l'Etat, à Mons.

Section VII

Chimie biologique et physiologique. — Applications à l'hygiène et à la bactériologie

1. Sur la solubilité de la cholestérine animale en présence de divers éléments de la bile. — 2. Sur la formation des calculs biliaires (Dr Gérard E., professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille).

Notes d'urologie. — De l'acidité urinaire (M. Bertèche, chimiste à Bruxelles).

Questions posées : Etude comparative des procédés de dosage, dans les espaces clos, de petites quantités d'oxyde de carbone.

Origine du fer dans les eaux souterraines et du rôle des micro-organismes dans son apparition.

Section VIII

Intérêts professionnels. — Déontologie.

Le stage pharmaceutique (M. Delhaxhe, pharmacien, Ans).

De l'opportunité des formulaires régionaux (M. Raymond, pharmacien à Liège).

Stations agronomiques et laboratoires d'analyses (M. Broquet R., Dr ès sciences, chimiste agréé de l'Etat à Nivelles).

Questions posées : Le programme des études pharmaceutiques.

La limitation des officines.

La réglementation de la vente des spécialités.

La comptabilité pharmaceutique.

Section IX

Histoire et législation.

Ist die Anwendung des Schiesspulvers im orientalischen Altertum heute quellengemäss nachzuweisen ?

(Peut-on prouver actuellement, d'après les sources historiques, que la poudre à tirer a été employée dans l'antiquité orientale ?), (M. Diergart Paul, Berlin).

Unification des indications bibliographiques et questions se rattachant à ce sujet (M. de Konink L.-L., professeur à l'Université de Liége).

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 40 ans, marié et père de famille, s'étant occupé d'industries diverses, telles que : Phosphates, Couleurs, Terres rares, Explosifs, etc., rompu au fonctionnement général des Usines, longtemps sous-directeur dans Société importante, demande situation d'Avenir ou Direction.

Possède les meilleures références.

S'adresser : Bureau du Journal : Initiales L. A. B. 331.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur, Chef de Fabrication et Chef de Laboratoire dans grosse industrie chimique au courant de l'installation industrielle, montage d'usine et installation électrique, cherche emploi analogue.

S'adresser aux Bureaux du Journal. E.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Dr ès sciences, ayant pratiqué dans Usines et Laboratoires, cherche situation.

Ecrire P. C. Bureau du Journal.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur et Chef de Fabrications et de Laboratoire dans plusieurs branches de la Grosse Industrie Chimique, Acide Sulfurique, Nitrique, Sulfates Métalliques, Engrais Chimiques, Savonnerie, Distillation du Bois et Dérivés, Résines, Térébenthines et traitement de ses sous-produits, etc., etc., très au courant des installations d'Usines et application électrique, force lumière électro-métallurgie. Cherche situation analogue.

A. S. V., 63, Bureau du Journal.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 47 ans, 24 ans de pratique comme Chimiste et Directeur d'Usines, Lauréat de la Société Industrielle de Rouen, Médailles d'Or, Rouen-Bruxelles. Paris, E. U. de 1900. Produits pharmaceutiques. Petits produits chimiques. Couleurs minérales et végétales, etc., désire situation analogue ou Chimiste-Conseil.

Ecrire : Bureau du Journal, S. G. H. B.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE DU NUMÉRO D'AVRIL 1905 DE LA MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE DU NUMÉRO DE MAI 1905 DU MERCURE SCIENTIFIQUE

L'ÉLECTROMÉTALLURGIE
A LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT

Nous avons déjà annoncé que la médaille Lavoisier avait été décernée à M. Héroult par la Société d'Encouragement.

Cette fois, celle-ci a été mieux inspirée que lorsqu'elle décernait à M. Moissan le grand prix du marquis d'Argenteuil de 12 000 francs, pour le carbure de calcium cristallisé préparé par M. Bullier (voir arrêt de la Cour d'appel et les propres lettres de M. Moissan), ainsi que pour son diamant artificiel à 16 °/₀ de cendres, ce qui en ferait un charbon de dernière catégorie dont on ne voudrait même pas dans l'industrie, la dose maxima de cendres acceptée n'était que de 10 °/₀.

Voici le rapport présenté, au nom du Comité des arts chimiques, par M. Baclé.

Le Comité des arts chimiques a mission, cette année, de vous soumettre ses propositions pour l'attribution de l'une des plus hautes récompenses que vous ayez à décerner : celle de la médaille Lavoisier, laquelle est réservée, d'après votre règlement, aux auteurs français ou étrangers dont les travaux ont exercé la plus grande influence sur les progrès de l'industrie française. En vous demandant de vouloir bien ratifier son choix, j'ai l'honneur de vous présenter, en son nom, le rapport exposant les titres de M. Paul Héroult, le lauréat qu'il a désigné.

La métallurgie du fer et de l'acier a subi, au cours de ces trente dernières années, des modifications profondes qui ont eu leur répercussion marquée sur l'industrie tout entière, et, déjà, à plusieurs reprises, nous avons eu l'occasion de signaler à votre attention les noms des principaux artisans auxquels nous devons les progrès ainsi réalisés.

C'est ainsi qu'en 1897, pour l'attribution de cette même médaille Lavoisier, notre Comité désignait à votre choix le nom de M. Osmond dont les belles recherches ont ouvert à la métallurgie de l'acier une voie nouvelle, en lui permettant en même temps de scruter la constitution intime du métal qu'elle élabore.

Aujourd'hui, l'électricité entre en scène, elle paraît appelée à provoquer dans la métallurgie générale des transformations plus profondes encore. Par l'emploi des courants de grandes intensités, elle permet désormais d'obtenir des températures restées irréalisables auparavant, et grâce auxquelles elle peut maintenant préparer l'aluminium, par exemple, dans des conditions particulièrement économiques ; obtenir même des alliages inconnus jusque-là, et aborder à son tour, pour la modifier encore, la fabrication de l'acier.

C'est donc bien une métallurgie nouvelle qui fait son apparition dans l'industrie. M. Héroult a joué un rôle particulièrement important parmi ceux qui l'ont créée, et son nom se trouvait ainsi immédiatement désigné pour la symboliser : le premier, en effet, il a réussi à préparer l'aluminium par la voie électrique ; il a créé un type de four, universellement adopté aujourd'hui, pour l'application des courants électriques, il a réalisé enfin la préparation d'un grand nombre de produits nouveaux, ainsi que celle d'alliages métalliques, exempts de carbone ; et il aborde aujourd'hui la métallurgie du fer en préparant les aciers doux épurés.

M. Héroult (Paul-Louis-Toussaint), né à Thury-Harcourt (Calvados) le 10 avril 1863, fit ses études classiques en se préparant aux grandes écoles techniques, et il suivit même le cours de l'école préparatoire à l'École supérieure des Mines ; mais des événements de famille l'empêchèrent de poursuivre ses études. L'état précaire de la santé de son père l'obligea, à son retour du volontariat, en 1884, à entrer directement dans l'industrie, sans avoir pu conquérir le diplôme de l'école ; il poursuivit alors, avec une énergie nouvelle, les études qu'il avait commencées déjà pour la préparation électrique de l'aluminium, et après de nombreuses tentatives infructueuses, sur lesquelles nous ne pouvons pas insister ici, il reconnut d'abord l'impossibilité d'obtenir ce métal par précipitation dans une solution aqueuse, et il arriva graduellement à l'idée de l'électrolyse par fusion ignée.

1° *Aluminium pur et alliages.* — M. Héroult fit breveter, en 1886, le procédé de préparation de l'aluminium par voie électrolytique, qui devait transformer complètement la métallurgie de ce métal.

Alors, en effet, celui-ci se fabriquait exclusivement, comme on sait, par le procédé dû à Sainte-Claire Deville, lequel comportait essentiellement l'emploi du sodium métallique appliqué à la réduction du chlorure double d'aluminium et de sodium ; mais c'était là, du reste, un procédé évidemment fort coûteux, puisqu'il exigeait la préparation préalable de deux produits d'obtention fort difficile, comme le sodium et le chlorure double. Aussi, la fabrication industrielle de l'aluminium restait-elle fort limitée, et le prix de ce métal dépassait 100 francs le kilogramme.

Au moment où M. Héroult entreprit ses recherches, les connaissances que nous possédions sur l'électrolyse ignée étaient encore bien rudimentaires, et tout était à créer.

Il fallait, en effet, découvrir l'électrolyte convenable, trouver en même temps le moyen de le régénérer d'une façon continue, maintenant la conductibilité constante, et déterminer à cet effet la nature de l'anode, en donnant au courant les caractéristiques les plus convenables, etc.

Ajoutons encore que les composés halogènes de l'aluminium ne sont pas conducteurs de l'électricité quand ils sont purs, et c'est là, du reste, la difficulté devant laquelle s'arrêtèrent les premiers expérimentateurs, comme Bunsen et Sainte-Claire Deville.

Une observation particulièrement sagace mit M. Héroult sur la voie de la solution cherchée.

Opérant sur un bain de cryolithe fondue, il remarqua que le courant passait bien, et que l'anode en charbon se trouvait attaquée lorsque la cryolithe était impure ; il en conclut immédiatement qu'il se produisait dans le bain une décomposition interne donnant un dégagement d'oxygène, et il se trouve amené ainsi à ajouter de l'alumine dans le bain.

Il eut la satisfaction de voir qu'elle s'y dissolvait facilement, en donnant en outre au bain une conductibilité qu'il n'avait pas. Dès lors, il disposait d'un électrolyte permettant d'obtenir directement des culots d'aluminium fondu, et le brevet du 23 avril 1886 revendique effectivement l'électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe en fusion. Un second brevet, en date du 15 avril 1887, vint compléter celui-ci en appliquant la même méthode d'électrolyse à la préparation des alliages d'aluminium. Ces deux brevets contiennent la substance du procédé encore universellement appliqué aujourd'hui à la préparation de l'aluminium et de ses alliages, et les seuls perfectionnements dont il a été l'objet, depuis lors, portent sur des questions de détails et sur les tours de main que révèle la pratique journalière.

En réduisant le prix de ce métal dans des proportions inespérées, le procédé Héroult a donné à cette industrie

le développement merveilleux auquel nous assistons aujourd'hui.

Nous voyons, en effet, qu'en 1890, le prix de l'aluminium-métal, préparé dans les usines de Neuhausen, d'après les procédés de M. Héroult, était déjà ramené à 35 francs le kilogramme, mais il subit presque aussitôt des réductions rapides et importantes.

En 1892, il était abaissé à 6 francs le kilogramme, en 1897, à 3 fr. 10; en 1901, à 2 fr. 50, et la production présentait de son côté un développement plus rapide encore.

En 1892, elle atteignait en effet, d'après les statistiques, 487 030 kilogrammes, dont 237 395 pour les usines établies en Suisse et 75 000 pour la France. En 1902, cette production était déjà dix-huit fois plus forte, car elle atteignait, en effet, 8 112 000 kilogrammes, dont 2 500 000 pour la Suisse et 1 700 000 pour la France.

En tenant compte des industries annexes qui se rattachent à la métallurgie de l'aluminium, comme celles qui ont pour but la préparation de l'alumine, des électrodes en charbon, etc., on peut dire qu'aujourd'hui l'élaboration de ce métal n'occupe pas moins de 5 000 à 6 000 ouvriers, et l'outillage dont les producteurs disposent actuellement leur permettrait, sans difficulté, de doubler ou même de tripler rapidement la fabrication totale s'il était nécessaire.

2° *Four électrique.* — En même temps qu'il créait ainsi le procédé de préparation de l'aluminium par l'électrolyse, M. Héroult réalisait, en outre, l'appareil qui devait devenir l'engin essentiel de la métallurgie électrique et qui devait servir, non seulement à la préparation de l'aluminium, mais même aussi à l'obtention de la plupart des alliages par voie d'électrolyse ignée.

Le four breveté le 8 décembre 1887, et qui est connu aujourd'hui sous le nom de four de Froges ou four d'Héroult, peut être considéré, nous dit M. Minet, comme le premier four électrique véritablement industriel ; il présente, en effet, une installation particulièrement robuste, avec des dispositions heureuses, qui en font un véritable appareil métallurgique, capable de supporter, sans interruption, des campagnes de plusieurs semaines.

En principe, ce four comporte une forte caisse métallique dont les parois intérieures sont revêtues de charbons agglomérés servant de cathode et qui est pourvue, en outre, d'un trou de coulée destiné à permettre un travail continu, comme dans le cas du cubilot.

L'électrode positive est formée d'une grosse tige de charbon de 30 à 40 centimètres de diamètre, elle est suspendue à une potence, par l'intermédiaire d'une pince à serrage appropriée, assurant le contact pour l'arrivée du courant. Cette électrode est mobile, et, sous l'action d'un mécanisme spécial qu'on peut même rendre automatique, elle peut s'abaisser ou se relever à volonté, de façon à permettre le réglage de l'arc obtenu, suivant la résistance que présente le bain au passage du courant.

Ajoutons, du reste, que l'appareil peut fonctionner également bien avec des courants alternatifs comme avec des courants continus.

Les dispositions de ce four sont, ainsi que nous le disions, l'aboutissement de longues expériences poursuivies toujours avec le souci exclusif des besoins de la pratique ; aussi, ce four a-t-il pu être appliqué, sans modifications essentielles, dans les usines de Froges et de la Praz, à la préparation par voie électrique d'un grand nombre d'alliages métalliques : tels sont, par exemple, le bronze d'aluminium, le ferro-aluminium, le corindon artificiel, le carbure de calcium, le ferro-chrome, le ferro-silicium, le ferro-tungstène, etc. On peut dire, en un mot, que cet appareil convient particulièrement bien pour opérer la réduction et la fusion des minerais réfractaires.

3° *Métaux doux.* — Dans les débuts de la fabrication des alliages métalliques au four électrique, on obtenait toujours des produits tenant une proportion élevée de carbone due à la présence même des électrodes, et comme c'était là ensuite une difficulté pour l'application de la plupart de ces alliages dans la métallurgie, il était d'autant plus intéressant de trouver le moyen de se mettre à l'abri de cette influence des électrodes, et de réussir à préparer également par la voie électrique des métaux à faible teneur en carbure, dits métaux doux.

Sur les indications de M. Ch. Combes, M. Héroult s'attacha à l'étude de cette question, et dès 1899, il créa un type de four particulièrement bien approprié à cette fabrication.

Ce four est constitué avec des matières réfractaires, non conductrices, restant par conséquent en dehors de l'action du courant ; celui-ci est amené par deux électrodes en charbon suspendues au-dessus du bain métallique en fusion, de façon à éviter tout contact direct. Les électrodes affleurent seulement, en effet, la surface du bain de laitier surnageant au-dessus de celui des alliages ; le courant qui fournit la température nécessaire pour maintenir le métal en fusion est transmis par l'intermédiaire des laitiers fondus. Toutefois, les électrodes ne peuvent pas être attaquées par le bain ; sous l'influence de la tension élevée du courant, l'arc jaillit, en effet, au bas de l'électrode en traversant le laitier, de façon à éviter tout contact.

On peut vérifier à chaque instant l'existence des deux arcs au moyen de deux voltmètres placés en dérivation entre la cuve et les électrodes. On peut aussi commander le mouvement de descente des électrodes au moyen de régulateurs appropriés. Chacun de ces voltmètres commande l'électrode correspondante, et permet ainsi de maintenir, toujours constante, la tension de régime. Grâce à cette disposition qui fait l'objet du brevet du 19 mars 1900, on réussit à écarter complètement toute influence des électrodes sur la composition du bain. D'autre part, en dosant exactement le carbone de réduction provenant des matières employées, on peut fixer à volonté la teneur résultante, et obtenir, par exemple, des ferrochromes ne renfermant pas plus de 1 à 4 % de carbone, et qui, à ce titre, sont principalement appréciés dans la métallurgie. On pourrait même descendre encore à des teneurs plus basses en ajoutant de l'oxyde de chrome pour assurer l'affinage.

Les recherches bibliographiques ultérieures ont montré, il est vrai, que cette disposition des électrodes dans le four n'est pas absolument nouvelle ; cependant l'application qui en a été faite par M. Héroult conserve tout son caractère de nouveauté.

4° *Fonte et acier.* — Disposant ainsi d'une méthode de préparation des alliages en métal doux, non saturés de carbone, M. Héroult essaya, à son tour, d'aborder la fabrication de la fonte et de l'acier, et il poursuivit à ce sujet de nombreuses expériences dont la Compagnie de Froges n'hésita pas à supporter les dépenses, si bien que les procédés de métallurgie électrique du fer, auxquels ses recherches vinrent aboutir, sont généralement aussi désignés aujourd'hui sous les noms de Froges et de M. Héroult, pour rappeler ainsi la part qui revient aux deux collaborateurs dans les résultats obtenus.

M. Héroult se proposa d'abord de tirer un parti plus complet de la combustion du carbone servant à la réduction des minerais, dans la préparation de la fonte, et il s'attacha à cet effet à transformer complètement tout le combustible en acide carbonique, en utilisant dans l'appareil lui-même les hautes températures ainsi obtenues, de façon que le courant électrique n'ait à fournir qu'un simple appoint.

Cette idée ingénieuse est réalisée dans le four économiseur faisant l'objet du brevet du 13 novembre 1900, lequel est disposé de façon que les matières à traiter soient échauffées par les chaleurs perdues ; elles se trouvent ainsi déjà portées à une haute température, au moment où elles viennent se mélanger avec le charbon réducteur, en pénétrant dans le creuset électrique, où s'effectue la réaction.

Ce creuset est d'ailleurs percé de deux trous de coulée différents, servant, l'un, à l'écoulement des laitiers, et l'autre à celui de la fonte produite, ce qui permet ainsi d'assurer la continuité du travail.

Dans un autre dispositif faisant l'objet du brevet du 12 février 1902, M. Héroult fait tomber le coke employé dans une colonne verticale disposée directement au-dessus du creuset, tandis que les matières à traiter sont amenées par une trémie latérale, où elles sont échauffées par le gaz de combustion, et il utilise la colonne de coke elle-même, pour en faire l'une des deux électrodes d'amenée du courant, l'autre étant toujours formée par la cuve en charbon du creuset ; il constitue ainsi ce qu'il appelle le four électrique à électrodes coulantes permettant effectivement de réduire beaucoup la dépense des électrodes habituelles.

Pour l'affinage de la fonte, M. Héroult a imaginé, d'autre part, un four oscillant spécial faisant l'objet de son brevet du 1er *février 1901, lequel reproduit, en principe*, les traits caractéristiques de la cornue Bessemer, et peut servir, d'ailleurs, pour la mise en application de ce procédé de préparation de l'acier, même avec des fontes de toute nature.

Lorsqu'on opère, en effet, sur des fontes quelconques, ne renfermant ni phosphore, ni silicium, la chaleur nécessaire à la réaction est fournie par le courant électrique arrivant par deux électrodes verticales, en charbon, disposées dans des conditions analogues à celles que nous avons indiquées précédemment. Ces électrodes sont suspendues à une double potence à laquelle elles sont rattachées par des colliers de serrage appropriés. Elles peuvent d'ailleurs se déplacer verticalement, suivant les besoins, de façon à se trouver complètement dégagées au moment où la cuve est basculée pour la coulée du métal.

Ce four peut recevoir, d'ailleurs, les applications les plus variées, il permet, en effet, d'affiner et d'épurer la fonte, et même de recarburer le métal, car il est possible de modifier, suivant les besoins, la composition de l'atmosphère du bain métallique, en la rendant, à volonté, oxydante ou réductrice.

Dans de pareilles conditions, il devient possible d'obtenir des aciers dont la teneur en carbone soit fixée rigoureusement à l'avance. M. Héroult a même imaginé, à cet effet, de constituer de toutes pièces un carbure de fer physique ou artificiel, à teneur élevée en carbone, dénommé par lui *carburite*, qu'il incorpore dans le bain suivant des proportions déterminées à l'avance. Ce produit présente d'ailleurs une densité suffisante, pour traverser la couche de laitier, lorsqu'il est projeté dans le bain métallique, et il entre ainsi en contact avec le métal fondu qui le dissout intégralement.

D'après la description donnée au brevet du 25 avril 1902, on prépare la carburite en mélangeant, à parties égales, des limailles ou copeaux de fer, fonte ou acier, avec du charbon de pureté convenable ; et ajoutant, s'il est nécessaire, la quantité voulue d'un agglomérant approprié, comme le brai par exemple. Le tout est pressé et bien cuit, de façon à former des blocs bien denses et solides, pouvant être chauffés avant l'introduction dans le bain, et traverser la couche de laitier sans se briser.

Poursuivant enfin ses études sur la préparation électrique de l'acier, M. Héroult est arrivé à constituer une méthode de traitement particulièrement intéressante, en ce qu'elle peut s'appliquer aux fontes courantes, tenant des proportions élevées de soufre et de phosphore, et les épurer d'une façon complète, de manière à en tirer des aciers fins, pouvant rivaliser avec ceux qu'on obtient au creuset.

Cette méthode nouvelle qui est appelée à un grand avenir, si elle donne effectivement, au point de vue économique, les résultats revendiqués, consiste essentiellement à scinder en deux parties bien distinctes les opérations diverses que comportent l'affinage de la fonte et la transformation en acier.

Les premières opérations, qui sont toutes par réactions oxydantes, sont effectuées dans un four métallurgique habituel chauffé dans les conditions ordinaires, sans l'intervention du courant ; mais l'opération finale qui a pour but de ramener au point le métal suroxydé, provenant du traitement antérieur, est seule effectuée au four électrique, ce qui ramène ainsi au strict minimum la dépense correspondante.

Si on opère, par exemple, au Bessemer basique, ou même au four à sole pour le traitement des fontes phosphoreuses, on s'attache intentionnellement à pousser dans cet appareil l'oxydation à un degré beaucoup plus avancé qu'on ne le fait dans le traitement ordinaire, de façon à pouvoir éliminer toutes les impuretés contenues dans la fonte traitée, et on obtient ainsi, effectivement, un métal dont la teneur, en matières étrangères, peut être réduite à de simples traces. Au sortir du four, le métal liquide est versé dans le creuset électrique, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une poche, et il y subit la dernière partie du traitement, résultant de la désoxydation dans une atmosphère réductrice, avec l'addition des corps étrangers qu'il peut être utile d'y incorporer, tels que manganèse, silicium, nickel, tungstène, vanadium, molybdène, aluminium, etc.

En même temps, le courant électrique entretient dans le creuset la température nécessaire pour maintenir le métal en fusion, et permettre de le couler dans des conditions satisfaisantes.

Finalement, on obtient ainsi un métal tout à fait exempt d'impuretés, comme nous le disions plus haut, et, en fait, la teneur en phosphore se trouve ainsi ramenée à des valeurs comprises entre 5 et 15 cent-millièmes, tandis que le traitement habituel des fontes phosphoreuses ne permet généralement pas de descendre au-dessous de 5 à 3 dix-millièmes.

Il en est de même pour la teneur en soufre qui s'abaisse aussi à 1 ou 2 cent-millièmes.

Quant à la teneur en carbone, elle peut être fixée à volonté, et même précisée à l'avance, comme nous le disions plus haut.

Le métal ainsi obtenu présente d'ailleurs des propriétés mécaniques particulièrement remarquables, permettant de le rapprocher des aciers fins de bonne qualité. Nous reproduisons, du reste, dans le tableau ci-dessous,

les résultats obtenus dans une série d'essais à la traction effectués aux forges de Couzon, sur des éprouvettes détachées d'un lingot ainsi préparé, lesquelles ont été ensuite trempées et recuites, dans les conditions de température indiquées au tableau de la page suivante.

On reconnaîtra, en l'examinant, que les différentes caractéristiques de l'essai à la traction ont présenté des valeurs particulièrement remarquables, suivant les cas considérés.

Société Industrielle des Etablissements Arbel (Forges de Couzon)

Essais faits sur le lingot n° 255 fourni par la Société électro-métallurgique française à la Praz (mai 1903)

Désignation de la prise d'essai	Dimension de l'éprouvette avant rupture	Section avant rupture	Limite élastique en kilog : mm²	Charge de rupture totale en kilog.	Charge de rupture en kilog. par mm²	Longueur de la partie considérée en millim.	Allongement en centièmes	Striction $\frac{s-s'}{s}$	Observations cassure
1. Eprouvette recuite à 900°. . . .	13,8	149,6	46	10 000	66,8	100	15	9,31	
2. Eprouvettes trempées à 900° à l'eau froide et recuites à 700°.	13,8	149,6	83	14 100	04,5	—	8,5	0,345	B
2. Eprouvettes trempées à 900° à l'eau froide et recuites à 700°.	13,8	149,6	77	13 500	90	—	9	0,415	A*b*
3. Eprouvettes trempées à 900° à l'eau froide et recuites à 700°.	13,8	149,6	87	13 600	91	—	10	0,43	A*b* avec fraise
3. Eprouvettes trempées à 900° dans l'eau froide et recuites à 650°.	13,85	149,6	75	12 400	83	—	11	0,43	A*b* avec fraise
4. Eprouvettes trempées à 900° dans l'eau à 65° et recuites à 650°.	13,8	150,5	100	15 800	111	—	9,5	0,31	A*b*
4. Eprouvettes trempées à 900° dans l'eau à 65° et recuites à 500°.	13,8	149,6	100	17 600	118	—	8	0,30	A*b*

La limite élastique a varié, en effet, de 46 à 100 kilogrammes : millimètre carré pendant que la charge de rupture variait parallèlement de 66,8 à 118 kilogrammes ; millimètre carré, et l'allongement mesuré sur 100 millimètres qui était de 15 % dans le premier cas, atteignait encore 8 % dans le dernier.

Quant à la striction représentée par l'expression $\frac{s-s}{s}$ elle a présenté les valeurs respectives de 0,31 et 0,34 dans les deux cas considérés.

Il y a là, comme on le voit par ce rapide exposé, des faits particulièrement intéressants, montrant que, dans l'avenir, l'emploi du courant électrique peut exercer son influence marquée dans la métallurgie du fer elle-même, comme il le fait déjà pour un grand nombre d'autres métaux, et, dès lors, il n'est pas étonnant que l'importance des résultats déjà obtenus, aussi bien que celle des progrès qu'il est possible d'entrevoir encore, ait attiré, même à l'étranger, l'attention des sociétés techniques sur le nom de M. Héroult qui en a été le principal artisan, et il a reçu effectivement, il y a deux ans environ, de l'Université d'Aix-la-Chapelle, le titre de docteur-ingénieur, *honoris causa*, de la section d'électro-métallurgie.

Il appartenait, par conséquent, à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale de constater, à son tour, l'intérêt des travaux de notre compatriote, en lui décernant la médaille que votre Comité des arts chimiques propose de lui attribuer, et nous ne doutons pas que votre décision ne soit accueillie avec faveur par tous les métallurgistes, car ils savent comme nous, la grande influence que les travaux de notre lauréat ont exercé et exerceront encore sur les progrès et le développement de leur industrie.

SUR LA MOLYBDÉNITE

Par **M. J.-W. Wells.**

(*Can. Min. Rev.*)

La molybdénite pure contient 60 % de molybdène et 40 % de soufre. Le minerai de l'Ontario débarrassé de sa gangue renferme 58,56 Mo, 38, 34 S, 0,79 Fe et 0,32 SiO^2. C'est un minerai assez commun au Canada où on le trouve associé à la pyrite, à la pyrrothine et à la chalcopyrite. Il renferme souvent d'assez grandes quantités d'or.

Il n'a pas été possible d'établir une méthode générale de concentration, tous les minerais paraissant demander un traitement spécial. Le meilleur molybdène à 96 % se vend 1,82 dollar par livre. Le ferro-molybdène à 50 % se vend 1,25 la livre. Le minerai de molybdène à 50 % et exempt de cuivre se vend 400 dollars la tonne.

SUR LE PROCÉDÉ BECKER
POUR LA PRODUCTION DU SODIUM

(*Metal Industry*, **1904**.)

Les dernières expériences entreprises par C. F. Carrier semblent démontrer que dans l'électrolyse d'un mélange de soude caustique et de carbonate de sodium, soit à l'état fondu, soit à l'état dissous, il n'y a dégagement d'acide que lorsqu'il n'y a plus de soude caustique présente. Becker avait prétendu que pendant l'électrolyse d'un mélange semblable le carbonate de soude était décomposé.

LE MICROMANOMÈTRE DE THRELFALL

(*Engineering* **1904**, p. 702.)

Dans la « soirée » annuelle de la *Royal Society* du 13 mai 1904, la *Cambridge Scientific Instrument Company* a exposé une nouvelle forme de micromanomètre, invention du professeur R. Threlfall. On sait que le tube Pitot mesure exactement la vitesse des gaz; mais jusqu'à présent la difficulté de lire le niveau du liquide et la possibilité d'erreur due aux effets de capillarité et de réfraction rendaient les résultats obtenus au moyen de cet instrument peu sûrs, surtout pour les pressions de très petite vitesse. Dans le nouvel instrument, le principe Pitot est conservé, la hauteur du liquide dans chaque tube se lisant au moyen de vis micrométrique. On peut employer de l'huile ou de l'eau dans les tubes; quand on se sert de l'instrument, on règle les vis jusqu'à ce que la pointe de l'aiguille semble toucher par réflection dans le liquide. Ce réglage peut se faire très facilement jusqu'à 1/200 de millimètre près, bien que les opérations ordinaires demandent rarement un tel degré d'exactitude. On voit que toutes les causes habituelles d'erreur sont évitées dans cet instrument qui, de plus, est léger et vite réglé.

L'ELECTROLYSE EN ITALIE

(*Chemiker Zeitung*, **1904**, p. 807.)

Les nouvelles concernant l'industrie chimique en Italie pendant l'année écoulée ne sont pas bonnes. Le dernier bilan de la *Fabrica Italiana Carburo di Calcio e Derivati*, accuse une perte de 207 742 lires. Le capital de la société n'est que de 750 000 lires. La *Societa Electrochimica* de Pont-Saint-Martin n'a pas non plus de bons résultats. La fabrication de baryte qu'elle avait entreprise a dû cesser avec la nouvelle loi sucrière, de sorte que cette société est de nouveau obligée de fabriquer du carbure de calcium. La *Societa Veniziana d'Elettrochimica* est en liquidation. Toutes les autres sociétés ont fait leur bilan avec perte ou avec un très petit dividende.

EMPLOI DE L'ALUMINIUM
COMME EXPLOSIF

On a introduit dans le commerce, sous le nom de « ammonal » un explosif qui ne serait autre qu'un mélange d'aluminium en poudre et de nitrate d'ammonium. Il présenterait l'avantage de ne pas se décomposer spontanément et de ne pas faire explosion par le choc ou la friction. Il brûle péniblement et n'est affecté ni par le gel, ni par l'humidité. Sa détonation peut être effectuée au moyen d'un détonateur ordinaire et les gaz qu'il produit ne sont pas nocifs. En faisant varier les quantités d'aluminium la force explosive peut être à volonté augmentée ou diminuée.

L'INDUSTRIE DU PÉTROLE
EN ROUMANIE

La production du pétrole en Roumanie est en augmentation constante. De 56 000 tonnes en 1893, elle est passée en 1902 à 310 000 tonnes. L'exportation a de même augmenté considérablement, ainsi que le montre le tableau suivant :

	1901 Tonnes	1902 Tonnes
Huile brute et résidus	30 800	23 100
Huile lampante	15 500	32 300
Gazoline	8 300	16 300
	58 600	71 700

Le pétrole et la gazoline vont principalement en Allemagne, en Angleterre, Norvège, Bulgarie et France, tandis que la plus grande partie de l'huile brute est achetée par les raffineries autrichiennes, qui, en 1899, en achetaient environ 16 000 tonnes et en 1900, 20 000 tonnes. Ce chiffre est resté stationnaire depuis.

La consommation de combustible liquide est passée de 433 tonnes en 1890, à 40 000 tonnes en 1902. L'Etat a fait avec ce combustible des expériences qui ont donné des résultats très satisfaisants et son adoption pour les chemins de fer et la marine est à peu près assurée.

LE NITRATE DE SOUDE
AUX ETATS-UNIS

Les gisements de Californie qui vont très prochainement être exploités s'étendent, dans le désert Mohave, du Nord du San Bernardino County au Sud de Ingo County, à une distance d'environ 150 kilomètres du chemin de fer de Santa Fé. On prétend que les dépôts sont plus riches que ceux du Chili et que plus de 22 millions de tonnes sont en vue.

ANALYSE CHIMIQUE

DE LA GUTTA-PERCHA DEVANT SERVIR DE GUIDE POUR SA CULTURE ET L'ESTIMATION DE SA VALEUR

Travail exécuté par la Section scientifique et technique de l'Impérial Institut.

(Board of trade)

L'augmentation constante de l'emploi de la gutta-percha et la possibilité de la voir disparaître, ont attiré l'attention sur la nécessité d'établir des plantations de gutta-percha dans des localités appropriées, ainsi qu'on l'a déjà fait sur une grande échelle pour le caoutchouc. On doit prendre de grandes précautions en choisissant les différentes espèces pour la culture, étant donné que la reconnaissance botanique des différentes espèces est très difficile, et qu'en outre, plusieurs espèces qui ont des ressemblances presque complètes au point de vue botanique, donnent néanmoins des gutta-percha de qualités très différentes. Il a été proposé récemment par MM. van Romburgh et Tromp de Haas (*Journal d'agriculture tropicale*, n° 19, p. 11) de se servir, pour choisir les meilleures variétés à cultiver, de l'analyse des gutta-percha des différents arbres. En outre, ils déclarent que si les fabricants exigeaient que le prix de vente ne fut fixé que sur la quantité de « gutta » vraie contenue dans la marchandise vendue, ces derniers mettraient vite un terme aux falsifications dont est actuellement l'objet le produit commercial.

La récolte de la gutta est presqu'entièrement entre les mains des indigènes et, comme il n'y a que quelques espèces qui donnent un excellent produit et que ces espèces deviennent de plus en plus rares par suite de leur destruction, ou par suite du manque de soin, la gutta-percha se trouve mêlée de produits inférieurs qui sont très abondants. En outre, souvent on y ajoute des impuretés telles que de l'écorce. Les marchands chinois, qui agissent comme intermédiaires, lui font subir les mêmes manipulations. Il en résulte que la gutta-percha du commerce est rarement le produit d'une seule espèce. C'est généralement un mélange de plusieurs gutta-percha de diverses origines. On connaît peu de chose sur la composition de beaucoup de ces gutta inférieures, ou sur l'influence qu'elles ont sur les propriétés de la vraie gutta-percha. Aussi l'évaluation de ces produits mélangés demande beaucoup de savoir et d'expérience. Toutefois, une gutta-percha ayant une très forte proportion de vraie « gutta » (hydrocarbure qui donne les propriétés caractéristiques à ces produits) possède, en général, une grande valeur commerciale. Comme on peut déterminer, dans tous les cas, par l'analyse, la quantité de cette substance, les auteurs font observer que l'analyse offrirait une base logique pour l'estimation du produit. Le prix dépendrait de la quantité de « gutta » présente. Une pareille combinaison aurait l'avantage de faire diminuer les falsifications des marchands et de ceux qui récoltent, puisqu'en mélangeant avec des produits de qualité inférieure les bons produits, ils diminueraient d'une manière correspondante la valeur de leur marchandise.

Cette manière de procéder demandera une méthode d'analyse à la fois exacte et rapide. Les auteurs ont inventé un nouveau procédé qu'ils considèrent comme supérieur, sous ces rapports à ceux actuellement en usage. Ils donnent les résultats d'un certain nombre d'analyses qui peuvent être citées pour montrer l'extrême variation dans la composition des gutta-percha commerciales. Les échantillons représentent les divers produits mis en vente sur le marché de Singapour, et pour pouvoir comparer ils donnent aussi le prix en dollars par picul (le picul vaut 135 livres anglaises, soit 61 kil., 155 grammes).

Nom Commercial	Impuretés %	Eau %	Résine %	Gutta %	Valeur par picul
Bila rouge Sondi	36,6	7	31,4	28,0	150 $
Sarawak Sondi n° 2	37,1	6,8	26,5	29,0	155
Pinang guta Palelo n° 1. . .	2.1	5,8	53,8	38,9	100
Sarawak Soondi rouge n° 1 .	19,0	3,9	35.5	41,6	360
Bazar Soondi blanc n° 1 . .	0,7	8,6	36,5	54,2	350
Katei guta Merah n° 2 . . .	21,7	5,1	28,5	44,7	360
Indragiri Soondi blanc . . .	2,0	4,1	46,2	47,7	370
Sanbas Soondi blanc	1,0	4,4	53,6	41,0	380
Kœtei guta Merah n° 1 . . .	14,8	3,8	34,8	46,6	500
Pahang Soondi blanc n° 1 . .	4,2	0,5	12,8	82,5	500

Relativement au choix des arbres pour la culture, les auteurs proposent, quand on est en doute sur l'identité de deux arbres, de faire une analyse comparative de leur gutta, ce qui serait un bon guide. Pour prouver leur dire, ils montrent quelques expériences faites, dans le but de le démontrer, dans le Jardin Botanique, à Bintenzorg. Dans ce jardin on cultive une certaine quantité d'arbres à gutta pour avoir des graines destinées à la création de plantations. Il était donc nécessaire de s'assurer qu'on employait que des espèces de première qualité. Pour vérifier l'identité de certains arbres sur lesquels on avait des doutes, on fit des expériences pour voir si cette suspicion serait confirmée par les résultats de l'analyse. On a extrait pour l'analyse de petites quantités de gutta de sept arbres appartenant à l'espèce *Palaquium borneense*. Dans six cas le résulta fut de 81 à 86 % de vraie gutta, tandis que le septième échantillon n'en donna que 50 %. En conséquence, ce dernier arbre fut éliminé. Dans chacune des espèces *Palaquium oblongifolium* et *Palaquium trenbii*, se trouvait un arbre suspect ; on en fit des analyses semblables. La gutta-percha des premiers contenait 68,8 % de résine et 35,2 % de gutta, et celle des derniers 75,7 % de résine et 24,3 % de gutta. D'après ces résultats, il était clair qu'ils n'appartenaient pas aux espèces où on les avait classés, puisque leur gutta était de qualité notablement inférieure. Des observations semblables, confirmant les résultats cités plus haut, ont été faites dans les plantations de Tjipetir.

L'analyse chimique semble, par conséquent, devoir être d'un grand secours dans des cas semblables d'identité douteuse. En outre, en tenant compte naturellement des propriétés physiques, elle pourrait servir de base convenable pour une évaluation commerciale.

Nous pouvons ajouter que la Section technique de l'Imperial Institute a analysé des échantillons de caoutchouc et de gutta-percha et a les résultats mis de côté pour l'évaluation subséquente de leur valeur commerciale.

LA RÉSINE DE L'HOPEA ODORATA
DE BURMA

(*Supplement Board of trade*, **1904**, p. 23.)

Un échantillon de cette résine fut envoyé à l'Imperial Institute pour être analysé et vérifier sa valeur commerciale. Cette résine est comme dans le commerce aux Indes sous le nom de « Rock Dammai ». Elle est assez abondante dans le district de Sud Tenasserim à Burma. On peut se la procurer sur place au prix de 10 sh. environ par hundredweight (50,8 kil.)

Le spécimen envoyé consistait en grosses larmes de forme irrégulière de couleur jaune, à cassure irgulière brillante et ayant une légère odeur aromatique. La résine fondait à 115° et donnait 0,56 °/₀ de cendre. Son coefficient de saponification était de 37,1, son acidité 31,5, et son coefficient d'éthérification 5,6. Elle était complètement soluble dans la térébenthine et en partie dans l'alcool.

Les résines dammar du commerce proviennent d'une grande variété de plantes et présentent parconséquent des variations de composition considérable et des propriétés assez différentes ; on ne peut donc pas comparer des résultats analytiques concernant toute cette classe de résines. Les sources principales des Dammar sont les suivantes :

Dammar de Sumatra ou des Indes orientales provenant de l'*Agathis loranthifolia*.

Dammar Sâl du *Shorea robusta*.

Dammar Œil de chat du *Hopea micrantha*.

Dammar Rose du *Vatica russak*.

Dammar Selo de l'*Artocarpus integrifolia*.

Dammar Noir du *Canarium strictum* et du *Canarium rostratum* (?)

En outre de ceux-ci la résine du Kauri de la Nouvelle-Zélande, fournie par l'*Agathis australis*, peut être considéré comme une dammar.

Ces résines sont en général dures, à cassure brillante, partiellement solubles dans l'alcool et complètement solubles dans la térébenthine. Leur acidité varie de 21 à 34,2 dans le cas de divers spécimens de Dammar de Sumatra, à 73 pour le dammar noir.

Le résultat de l'analyse chimique de la résine de l'*Hopea odorata* montre qu'on peut la considérer comme une résine dammar et comme étant parmi les meilleures de l'espèce. Des échantillons en furent remis à des fabricants de vernis pour qu'il en fut fait un essai technique et une estimation commerciale. Leur rapport classe cette résine dans la seconde qualité de dammar et indique son emploi dans la préparation du vernis dits « papier » ou « cristal » tels que ceux qu'on emploie dans les décorations d'intérieurs. Son prix à l'heure actuelle serait de 2 £ 5 sh. par hundredweigt (50,8 kil). Malheureusement la demande des résines de ce type est assez limité puisque les vernis qu'on peut faire avec ne sont pas assez durables pour pouvoir être employés pour les travaux du dehors. Toutefois, les fabricants de vernis ont déclaré que si on pouvait obtenir cette résine « fossilisée », elle pourrait donner un vernis aussi durable que celui fournit par le copal de Manille ; et bien qu'à cet état le prix de la résine serait moindre que celui indiqué plus haut, la demande de ce produit deviendrait presque illimité.

LA VIEILLE MONTAGNE

(*Engineering*).

Le vieil établissement connu sous le nom de *La Cie des mines et fonderies de zinc de la Vieille Montagne* a publié, en 1901, un rapport relatif à la marche de ses affaires qui semblent en décroissance par rapport aux années précédentes. Le très bas prix du zinc en 1901 a réduit dans de fortes proportions les bénéfices de l'entreprise. La moyenne du prix du zinc brut, l'année dernière, a été de 16 £, 18 sh. 11 p. par tonne, contre 20 £ 2 sch. 6 p. en 1900.

Une pareille baisse de prix ne peut avoir lieu sans produire de sérieux effets sur le marché.

Le rendement des fonderies de la Cie en 1901 a été de 75415 T. de zinc brut, celui des laminoirs de 61 891 T. de zinc en feuilles. La production du blanc de zinc s'est élevée à 8836 T.

Au moment où les prix du zinc et du plomb tombaient, ceux du charbon montaient ; il en est résulté que les achats de minerai, faits à l'étranger, ne laissaient qu'un profit insignifiant. D'autre part, le prix de revient était plus élevé comparativement aux années prospères.

Cet ensemble malheureux de circonstances a sérieusement touché les affaires de la Vieille Montagne.

Cependant il y a eu compensation ; la Cie a dû se féliciter de l'activité des transactions. Les stocks de zinc en Europe et en Amérique sont à peu près nuls, et les demandes ont été soutenues sur les deux grands marchés.

Les Etats-Unis ont consommé, l'année dernière, presque toute leur production, de sorte que les exportations sur l'Europe ont été très réduites.

Si le prix du zinc a baissé en 1901, il est facile d'en déterminer la cause ; dont la principale est dans le manque absolu d'entente des fonderies européennes. Les bénéfices bruts réalisés par la Cie l'année dernière a été de 167 455 £ qui, déduction

faite des frais d'administration et des intérêts à servir au capital etc., se sont trouvés réduits à 123 249 £, lesquels doivent être porté finalement à 114 872 £ si l'on y ajoute un reliquat laissée l'année dernière (1900).

De cette balance finale, soit 124 872 £, le conseil prélève 21 050 £ comme réserve statutaire, puis applique 90 000 £ au payement des dividendes du capital action au taux de 25 % par an et à la rémunération des membres du conseil, etc.

Finalement, 666 £ sont portées au crédit de 1902.

Le capital action de la Cie s'élève à 360 000 £, tandis que le capital obligations n'est que de 292 820 £. Les réserves statutaires se montent à pareille date à 432 145 £. La Cie possède également un fond de réserve de 103 400 £ portant ainsi l'ensemble des réserves à 535 595 £.

En 64 ans, y compris 1901, les bénéfices de la Cie se sont élevés à 2 917 290 £.

BIBLIOGRAPHIE

Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, par ENGLER et F. WEISSBERG, 1 vol. broché, prix : 6 marks chez Fr. Vieweg und Sohn Braunschweig.

Les auteurs ont publié de nombreux travaux sur le mécanisme des phénomènes d'oxydation, et ils sont donc spécialement qualifiés pour donner une théorie systématique de ces actions. Le principe sur lequel ils s'appuient est que l'oxygène doit être considéré comme non saturé, et comme s'ajoutant aux corps oxydables ; les seules substances capables d'autoxydation sont donc, ou bien non saturées, ou bien susceptibles de former des systèmes non saturés ; la vraie autoxydation consistera dans la fixation d'une molécule d'oxygène et les auteurs désignent sous le nom de moloxydes de sels composés.

Il y a deux espèces d'autoxydation ; l'une directe, dans laquelle le corps oxydable est aussi celui qui permet l'oxydation ; c'est le cas du sodium, de l'essence de térébenthine, etc., la seconde, indirecte, où le corps provoquant l'autoxydation forme seulement le corps autoxydable ; un exemple de ce deuxième cas est donné par le zinc, en présence de l'eau, et le corps autoxydable est non le zinc, mais l'hydrogène.

On trouvera réunies dans ce volume, un grand nombre de réactions, étudiées dans des publications diverses et des vues émises par les auteurs permettent d'en comprendre mieux le mécanisme. Là l'ouvrage se termine par un chapitre relatif aux autoxydations biologiques, c'est-à-dire aux oxydases.

PETITES NOUVELLES

Congrès international du pétrole.

Un Congrès international du pétrole aura lieu à Liège *du* 26 *juin au* 1er *juillet* 1895, à l'occasion de l'Exposition universelle et internationale de 1905.

Président : M. L. Dejardin, ingénieur en chef des mines, directeur au ministère de l'industrie et du travail.

Secrétaire-général : M. F. Petit, délégué du comité permanent des Congrès du pétrole, 95, Chaussée de Wavre, Bruxelles, auquel on doit s'adresser pour les adhésions et communications.

Seront membres du Congrès :

1° Les *donateurs* qui auront versé une somme d'au moins cent (100) francs ;

2° Les *adhérents* qui auront acquitté la cotisation dont le montant est fixé à vingt-cinq (25) francs.

Programme général.

PREMIÈRE SECTION. — GÉOLOGIE, EXPLORATION, EXPLOITATION

A. — GÉOLOGIE

1. Origine et géologie générale des pétroles et de l'ozokérite. Théorie des anticlinaux.
2. Géologie spéciale des gisements connus.

B. — EXPLORATION

3. Prospection. Indices superficiels.
4. Exploration en profondeur par travaux miniers ou par sondages. Déduction à tirer de la nature des eaux d'un sondage.
5. Matériel de prospection et d'exploration.

C. — EXPLOITATION

6. Puits et sondages. Modes d'exécution. Emploi de l'électricité.
7. Etanchéité des tubages à l'égard des eaux des terrains traversés ; son importance et les moyens employés pour la réaliser.
8. Distances à observer entre les sondages au point de vue du maximum de rendement d'un bassin.
9. Modes d'extraction.
10. Emmagasinage et transports dans les exploitations.
11. Incendies. Précautions et moyens d'extinction.
12. Utilisation des gaz.
13. Comptabilité industrielle. Amortissement des frais de premier établissement.
14. Préservation d'un bassin contre l'invasion des eaux y pénétrant par les sondages abandonnés. Mesures législatives.
15. Statistique générale des extractions.

DEUXIÈME SECTION. — CHIMIE, TRAITEMENT INDUSTRIEL

1. *Pétroles bruts.* — Composition des divers pétroles, leurs différences.
2. *Analyse des pétroles bruts.* — Densité. Impuretés mécaniques. Recherche et dosage du soufre.
   Rendement en produits divers ou produits dérivés (produits légers, pétrole lampant et autres produits), Synonymie des noms. Composition de ces produits.
3. *Analyse des principaux dérivés.* — Analyse des produits légers, composition, etc. Analyse du pétrole lampant. Composition des divers pétroles lampants. Densité, transparence, coloration, viscosité, point d'inflammabilité, point de combustion. Essais de raffinage. Solubilité dans l'alcool absolu, etc. — Analyse des huiles lubrifiantes. Composition, densité, viscosité à diverses températures, point d'inflammabilité. — Analyse des autres produits.

4. *Unification des méthodes d'analyse en général.* — Appareils employés dans les analyses des dérivés du pétrole.
5. *Distillation des pétroles bruts.* — Diverses méthodes (discontinue, continue, sous pression atmosphérique, sous pression réduite, procédé Cracking, chauffage à la vapeur surchauffée, nouvelles méthodes, chauffage par les gaz ou par les résidus, colonnes de distillation, déflegmateurs, condenseurs, réfrigérants.
6. *Traitement de l'ozokérite.* — Produits que l'on en retire.
7. *Travail et raffinage des produits de la distillation.* — Naphtes. Ethers de pétroles. Huiles lampantes. Huiles solaires. Huiles lubrifiantes. Vaselines. Paraffine. Goudrons. Bitumes. Autres produits. Méthodes de filtration, décoloration, etc. Désulfuration des produits distillés et des résidus pour chauffage.
8. *Fabrication des graisses consistantes et autres composés.*
9. *Travail des sous-produits.* — Récupération de l'acide et de la soude des goudrons.

TROISIÈME SECTION. — UTILISATION DU PÉTROLE ET DE SES DÉRIVÉS

1. Pétrole lampant. Dangers de l'emploi du pétrole. Moyens d'y remédier. Les lampes. Constitution des lampes destinées à brûler des pétroles à point d'éclair peu élevé.
2. Détermination des conditions d'explosibilité des huiles lampantes, appareils pour la détermination du point d'explosibilité des huiles lampantes et lubrifiantes se rapprochant des conditions d'explosibilité de la pratique.
3. Relations qui existent entre les propriétés physiques et chimiques d'une huile lampante et son pouvoir éclairant.
4. Détermination des proportions d'air et de vapeurs de pétrole constituant des mélanges explosifs dans des enceintes closes, à diverses températures.
5. Systèmes d'éclairage au pétrole ou dérivés par procédés nouveaux.
6. Huiles à gaz. Fabrication du gaz à l'huile.
7. Pétrole brut et dérivés employés comme force motrice, moteurs, automobiles, etc. Utilisation des essences lourdes pour automobiles.
8. Combustibles liquides, fours, carburateurs, injecteurs, chauffage des chaudières à vapeur.
9. Pétrolage des routes.
10. Nouvelles utilisations du pétrole et de ses dérivés.
11. Procédés d'utilisation des huiles de graissage et récupération des huiles de graissage après usage.
12. Moyens de transports et d'emmagasinage du pétrole, steamers, allèges, voitures, wagons, tanks, etc.
13. Mesures à prendre pour empêcher les explosions dans les dépôts.
14. Mesures de sécurité pour les dépôts chez les débitants et les particuliers.

QUATRIÈME SECTION. — LÉGISLATION

1. Exposé des diverses législations minières relatives aux gisements de pétrole. Examen des observations auxquelles ces législations donnent lieu.
2. *a*) Examen des régimes douaniers adoptés par les divers pays en ce qui concerne le pétrole et ses dérivés.
   b) Examen des tarifs de transport en vigueur dans les divers pays en ce qui concerne le pétrole et ses dérivés.
3. Exposé des diverses réglementations relatives au traitement, à l'emmagasinage, au transport ainsi qu'au débit du pétrole et ses dérivés. Examen des observations à formuler au sujet de ces réglementations.
4. Détermination d'unités uniformes de prix et de mesures, qui puissent figurer dans chaque pays en regard des cotes locales relatives au pétrole ainsi qu'à ses dérivés.
5. Utilité d'une entente internationale pour l'unification des lois et règlements relatifs à la qualité du pétrole lampant.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

CHIMISTE, Docteur ès sciences, 37 ans, ayant longue pratique de l'industrie, connaissant l'allemand et l'anglais, désire situation en France.

S'adresser au Bureau du Journal. A. Z.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 40 ans, marié et père de famille, s'étant occupé d'industries diverses, telles que : Phosphates, Couleurs, Terres rares, Explosifs, etc., rompu au fonctionnement général des Usines, longtemps sous-directeur dans Société importante, demande situation d'Avenir ou Direction.

Possède les meilleures références.

S'adresser : Bureau du Journal : Initiales L. A. B. 331.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur, Chef de Fabrication et Chef de Laboratoire dans grosse industrie chimique au courant de l'installation industrielle, montage d'usine et installation électrique, cherche emploi analogue.

S'adresser aux Bureaux du Journal. E.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur et Chef de Fabrications et de Laboratoire dans plusieurs branches de la Grosse Industrie Chimique, Acide Sulfurique, Nitrique, Sulfates Métalliques, Engrais Chimiques, Savonnerie, Distillation du Bois et Dérivés, Résines, Térébenthines et traitement de ses sous-produits, etc., etc., très au courant des installations d'Usines et application électrique, force lumière électro-métallurgie. Cherche situation analogue.

A. S. V., 63, Bureau du Journal.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 47 ans, 24 ans de pratique comme Chimiste et Directeur d'Usines, Lauréat de la Société Industrielle de Rouen, Médailles d'Or, Rouen-Bruxelles. Paris, E. U. de 1900. Produits pharmaceutiques. Petits produits chimiques. Couleurs minérales et végétales, etc., désire situation analogue ou Chimiste-Conseil.

Ecrire : Bureau du Journal, S. G. H. B.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Dr ès sciences, ayant pratiqué dans Usines et Laboratoires, cherche situation.

Ecrire P. C. Bureau du Journal.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

JUIN 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MAI 1905
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Etiologie des affections observées au cours de l'allaitement artificiel ; par M. A. Zaoussaïlov.

Physiologie :

L'intoxication d'origine ophidienne d'après les travaux du Dr Vital Brazil ; par Castro Soffia.

Pathologie interne :

Trypanosomiase chez un blanc observée par Martin et Girard ; par Laveran. — Valeur diagnostique et pronostique de l'éruption dans le typhus exanthématique ; par P. Kireiev. — L. Rosenthal : Etiologie et sérothérapie de la dysenterie.

Pathologie externe :

Théodora Zanggeh : Traitement précoce de l'appendicite. — Suarez de Mendoza : Corps étrangers de l'œsophage.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

Varia :

Association médicale internationale contre la guerre.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JUIN 1905
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

NOTE SUR LA

GAZÉIFICATION DES COMBUSTIBLES

VÉGÉTAUX

ET LA GÉNÉRATION D'UNE FORCE MOTRICE ÉCONOMIQUE EN AGRICULTURE

M. L. Bordenave, ingénieur des Arts et Manufactures, a effectué sous les auspices de MM. Meunier dans leur usine de Noisiel un grand nombre d'expériences de gazéification et d'utilisation dans les moteurs à gaz pauvre de produits végétaux.

Ces essais ont été entrepris à la suite de la visite de l'usine de Noisiel par le Congrès de la Société technique de l'Industrie du gaz.

Considérations générales. — Les petites usines agricoles des fermes ont toujours une utilisation très faible.

Elles se servent de charbons transportés à grands frais, produisant de la vapeur et du travail mécanique avec des locomobiles ou moteurs fixes, mal étudiés, de sorte qu'il est de règle courante de voir le cheval-heure produit avec 3 à 4 kilogrammes de charbon, c'est-à-dire un prix de revient de 0 fr. 20 à 0 fr. 30 suivant les régions.

L'emploi de moteurs à pétrole ou à huiles lourdes n'a remédié que d'une façon insuffisante à cette situation et le prix de revient de la puissance est resté fort élevé.

Le Ministère de l'Agriculture s'est ému de cette situation et dans une circulaire adressée aux Préfets le 6 juillet 1904, il indique l'intérêt qu'il y a à utiliser les barrages abandonnés pour des usages agricoles, par l'intermédiaire du transport d'énergie électrique.

Cette solution cependant n'est pas entièrement satisfaisante en raison des pénuries d'eau qui se produisent fréquemment et conduisent fatalement à l'emploi de moteurs de secours trop peu économiques qui compromettent le rendement général de l'installation.

Les essais pratiqués à Noisiel sur des foins inférieurs, les pailles de blé et d'avoine, les feuilles de peuplier, platane, marronier, hêtre, etc., sur les joncs et les roseaux ont donné des résultats notables au point de vue utilisation et bas prix du cheval-heure produit.

Ils permettent d'envisager la création de l'usine syndicale groupant les besoins d'un certain nombre de fermiers, utilisant une puissance de 40 à 60 chevaux et plus, alimentée par des gazogènes à colonne de réduction, utilisant les combustibles et les déchets sus mentionnés.

Les foins inférieurs ou autres seraient comprimés sur place par des presses constituant des bottes d'une densité de 350 kilogrammes au mètre cube ; ces bottes seraient chargées par un élévateur et emmagasinées avec un transporteur à griffes dans les hangars de l'usine génératrice.

Les pailles de blé et d'avoine seraient brisées et hachées à la sortie même de la batteuse par une paire de cylindres à couteaux, puis comprimées et emmagasinées.

Dans ces conditions, l'usine centrale agricole ne consommerait pas de combustible minéral, sauf toutefois la quantité très minime nécessaire à l'entretien des colonnes de réduction par le charbon de bois ou plus économiquement, par le coke de l'usine à gaz la plus proche.

L'énergie serait transmise à moyenne ou haute tension aux intéressés qui posséderaient chacun leur petite station secondaire avec transformateur acinématique.

Les résultats obtenus à Noisiel sur la gazéification des combustibles et déchets végétaux ont été :

Traitement des foins. — Les foins traités provenaient des prairies marécageuses de la Marne.

Le cheval-heure effectif a été obtenu avec 1 kilogramme 0,20.

Le foin inférieur étant estimé 16 francs la tonne et en comptant une fois pour toutes le cheval-heure à 0 fr. 04 comme conduite et amortissement, le prix de revient est de 0 fr. 056.

En employant des foins de qualités moyennes estimées à 36 francs, le cheval-heure ressortirait à 0 fr. 076.

Traitement des pailles. — Les pailles de blé et d'avoine donnent des résultats plus avantageux que les foins.

Le cheval-heure effectif a été obtenu avec 1 kil. 050. Estimée à 22 francs la tonne comme prix de revient, le cheval-heure ressort à 0 fr. 063, en employant l'avoine à 0 fr. 057.

Traitement des joncs, roseaux, mousses. — Il est nécessaire de les sécher, de les étendre au soleil.

Ils donnent des chiffres de consommation supérieurs à 20 % et plus aux foins traités plus haut.

Traitement des feuilles tombées. — Avec des feuilles de hêtre, le cheval-heure effectif a été obtenu avec 0 kil. 590.

En estimant le prix de revient de la tonne à 6 francs (récolte, transport et compression), le cheval-heure ressort à 0 fr. 043.

Les feuilles de chêne donneraient le même résultat, et les feuilles de marronniers ont donné 0 kil. 600.

Les feuilles de platane 0 kil. 560.

Le traitement des feuilles donne des résultats absolument remarquables comme économie et régularité.

Traitement des sciures, frisures et déchets de bois. — Les sciures peuvent se conserver en silos pour se consommer au fur et à mesure des besoins avec des sciures de peupliers. Le cheval-heure a été obtenu avec 1 kil. 800 de sciure.

Les frisures de rabottage constituent un déchet un peu plus volumineux et donnent le cheval-heure avec 1 kil. 350. En estimant à 6 francs la tonne le prix de ces déchets, le cheval-heure est obtenu à 0 fr. 05 en nombre rond.

Matériel d'essai. — Les essais ont été faits avec une installation de 70 chevaux de puissance, comportant un gazogène à colonne de réduction, dit auto-

réducteur, système Riché, et un moteur à gaz pauvre de la Cᵒ Dupleix.

Ils ne sont pas particuliers à ces types d'appareils, mais le gazogène à combustion renversée et la colonne de réduction, trouvés il y a plus de 60 ans par le savant éminent qu'était Ebelmen, n'ont pas reçu de modifications fondamentales pour obtenir ces résultats.

INDUSTRIE DES MINES DE CUIVRE
DANS LE DISTRICT DE CLONCURRY

(*Imperial Institute Journal*, VIII, p. 181).

Des mines de cuivre furent découvertes dans le district de Cloncurry, en 1880. La « Glasgow Cᵒ » monta, de 1883 à 1887, l'extraction du minerai et une fonderie, après quoi le travail fut suspendu, puis repris il y a quelques années.

Les rocs dans lesquels on a trouvé du cuivre appartiennent aux roches dites *métamorphiques*. Ils forment des chaînes de montagne d'une grande étendue et de collines abruptes en amont des rivières Cloncurry, Leichthardt et Burke. Ces roches se sont frayé un passage à travers les couches crétacées pour former le terrain de la plus grande portion du Western Queensland.

Ces roches cuivreuses appartiennent à l'âge silurien ; elles sont placées par couches verticales alternant avec des bancs sédimenteux composés principalement de quartzite, de psammite, d'argile schisteuse, de schistes et de calcaire cristallin.

Ces couches ont été courbées à angle aigu par des forces agissant principalement dans les directions est et ouest ; les mêmes forces ayant déterminé l'arcentation des collines du nord au sud.

Les dépôts cuivreux sont disposés par lits et non par filons. A la surface, c'est-à-dire au niveau de l'eau, on trouve des couches de carbonate de cuivre bleu et des minerais d'oxyde à tous les degrés de richesse, mêlées à des composés ferrugineux et siliceux. Au-dessous du niveau de l'eau, le cuivre apparaît, au sein même du schiste, par couches minces de pyrites cuivreuses.

L'étendue et la richesse de ces couches sont très variables.

Il existe trois filons *Great australian*. Chacun d'eux a été exploité par affleurement.

La gangue est une quartzite brunâtre, recélant de petits morceaux de cuivre natif et des veines très minces de carbonate vert.

Ce minerai est qnelquefois à haut pourcentage.

Le filon est presque vertical et mesure en moyenne 10 pieds de large.

La *Hampden mine* consiste en une série de tranches schisteuses situées au niveau de l'eau. Elles s'étendent sur 200 pieds de largeur pour 40 chaînes de longueur (1 chaîne = 20,116 m.). Les lits sont verticaux avec une inclinaison de 15 degrés nord-ouest.

Le minerai est composé principalement d'oxyde rouge, et le filon est un kaolin blanc et non dérivé de la décomposition de feldspaths.

Le minerai se classe par teneurs de 40 %, 13 %, 6 1/2 % de cuivre pur.

Les *Duck Creek Lodes* sont semblables aux deux précédents. Le minerai est soit de l'oxyde, soit du carbonate. Un essai en grand a montré 16,36 % de cuivre et 4 p. w. 13 grains d'argent (p. w. = 1,554 gr., 1 grain = 0,064 gr.),

On connaît un assez grand nombre d'affleurements auxquels on a touché, mais la plupart sont en attente. Depuis 1881 on a fait peu de recherches pour s'assurer de l'existence de bancs plus profonds.

La découverte de *Hampden Lode* est le seul fait intéressant à noter ; mais la manière brillante avec laquelle l'exploitation a été tout d'abord conduite donne à penser que lorsqu'on aura mis la main sur d'autres gisements d'affleurement, le travail sera poursuivi d'une façon heureuse et systématique.

LA FABRICATION DE LA BOISSON
DITE « SAKI », AU JAPON

(*Imperial Institute Journal*, 180, VIII).

Dans le rapport général du consulat des Etats-Unis, pour mars 1902, nous lisons ce qui suit touchant la composition et la préparation du « saki », boisson nationale des Japonais.

La fabrication du « saki » comprend deux parties principales : 1° la préparation du « koji » qui correspond sensiblement à celle du malt en brasserie, puis le mélange du « koji » avec le riz étuvé et de l'eau, dans des conditions favorables à la fermentation.

Dans la préparation du « koji », le riz simplement vanné est pilé dans un mortier de bois à l'aide d'un pilon également en bois.

La masse pilée se divise en trois parties : le grain entier, le grain écrasé et le son.

Le grain entier est destiné au koji de première qualité. Après avoir été parfaitement lavé, puis trempé, il est chauffé de manière à gonfler l'amidon. Cette masse, qui porte le nom de « mi », est étendue sur des nattes pour permettre son refroidissement, puis mélangée avec une poudre jaune, appelée « tane », provenant des spores d'un champignon.

Ce mélange est maintenu 36 heures à la température de 25°, puis réuni en tas pendant 4 ou 5 heures. Dans ces conditions, la température s'élève considérablement. La masse est alors versée dans des auges où elle se refroidit.

Le koji ainsi préparé est destiné à des usines spéciales, indépendantes de celle où il a été fabriqué.

L'analyse chimique du koji décèle la présence de dextrose provenant de la transformation de l'amidon.

On mélange alors intimement dans un récipient des quantités données de riz étuvé, de koji et d'eau, et la température est maintenue en transportant dans la masse pâteuse un baril en bois, plein d'eau chaude ;

on assure ainsi une égale répartition de la chaleur.

Après 6 heures de contact, le baril est enlevé et remplacé par un autre ; il en faut dix et quelquefois plus de ces barils réchauffeurs pour achever l'opération.

Une fermentation mousseuse se produit qui dure en moyenne sept jours, après quoi le liquide résultant est versé dans des bassines peu profondes pour aider au refroidissement.

Le produit de cette phase de la fabrication est appelé « motoh ».

Des quantités égales de « motoh », de riz étuvé et d'eau, plus 1/4 de koji sont mélangées et agitées de temps à autre pendant 2 ou 3 jours.

Les proportions de riz et d'eau dépendent de la force alcoolique que l'on veut donner à la boisson. Le tout est laissé en fermentation jusqu'à écume persistante. Après quelques jours de repos, la liqueur fermentée est filtrée sous pression à travers des poches de chanvre, puis recueillie dans des barils où on laisse au repos jusqu'à parfaite clarification.

Le « saki » clair est assez difficile à conserver ; aussi doit-on le chauffer entre 49° et 54° avant de l'emmagasiner dans des récipients clos.

La composition du « saki » est la suivante :

Alcool	11 140
Glycérine, résine, albuminoïde	1 992
Acides fixes	0 130
» volatils	0 020
Eau (par différence)	86 718
	100 000

IMPORTATIONS AU JAPON

Rapport du Consul américain, 9 septembre 1902

(*Journal of the Society of chemical industry*, p. 1309, XXI).

Acier, Fer, etc. — En tubes de cuivre et de laiton, en mercure et en nickel, l'Angleterre a le plus fort chiffre d'affaires, et les Etats-Unis ont perdu du terrain, excepté toutefois pour le mercure.

Les importations du plomb ont monté régulièrement depuis plusieurs années.

La proportion fournie par les Etats-Unis a augmenté jusqu'en 1901 ; elle s'élevait aux 5/8 de l'importation totale.

Huile. — Presque toute l'huile de kérosène, les huiles de graissage, la paraffine sont importées par les Etats-Unis alors que presque toute l'huile de lin vient d'Angleterre.

L'importation de l'huile de kérosène augmente sans cesse, bien qu'on ait lieu de croire à l'existence de veines d'excellent pétrole dans la partie nord de l'île.

Inutile de dire que les Japonais s'efforcent d'augmenter leur production nationale.

Depuis 1899, la Compagnie la « Takerada oil » a absorbé toutes les petites compagnies. Elle se trouve maintenant propriétaire des plus riches veines pétrolifères, bien qu'elle soit en compétition avec l' « International oil C° », plus puissante en capitaux et en matériel d'exploitation.

La « Takerada oil C° », dont les usines se trouvent principalement dans la province d'Echigo, possède un terrain d'exploitation couvrant une superficie de 27 000 acres sur laquelle se trouvent plus de 200 puits et machines à forer qui fournissent ensemble un débit journalier de 200 gallons.

Il y a actuellement trois compagnies importantes au Japon.

Sucre. — Hong-Kong et l'Allemagne sont les deux importateurs de la moitié du sucre consommé ; la seconde moitié est achetée aux autres pays producteurs comme l'Autriche-Hongrie, la Chine, les Indes hollandaises, les Philippines.

Les Philippines ont augmenté leurs importations de 50 % par rapport à l'année 1900. La situation de ce marché s'améliore, et nul doute qu'avec le rétablissement des conditions normales, il n'arrive à pouvoir suffire à la moitié des demandes au Japon.

Les Philippines entrent pour 1/9 dans l'importation de sucre non raffiné.

Papier. — La moitié du papier d'ornement, des papiers d'assortiment et d'emballage consommés au Japon est importée par l'Allemagne. Les Etats-Unis sont de petits fournisseurs de cet article. L'Angleterre, les Etats-Unis et l'Autriche-Hongrie sont importateurs de papier d'impression pour les 3/4 de l'importation totale.

Il existe onze papeteries au Japon, qui augmentent progressivement leur production, laquelle s'élève annuellement à 103 926 000 livres.

L'importation totale, qui a diminué de près de moitié par rapport à celle de 1901, s'est élevée à 17 359 000 livres.

Les usines japonaises se sont entendues pour empêcher l'avilissement des prix. Elles ne produisent pas de papier d'ornement, mais seulement du papier d'impression, du carton, du papier d'emballage. L'ensemble de cette fabrication égale presque la valeur des importations en papiers de toutes espèces.

Alcool. — L'Amérique fournit les 4/5 de tout l'alcool importé. C'est la première année de début.

Cuir. — L'Amérique garde encore la tête pour le cuir à semelle dont elle importe les 3/4. Mais pour les autres sortes elle recule.

Le total des importations pour le cuir à semelle s'est élevé, en 1900, en décroissance, à 800 000 livres.

Les peaux et cuirs s'élèvent à une égale quantité. Les autres sortes sont en légère augmentation.

OBTENTION DE CHROME MÉTALLIQUE

(*Mines et minéral*, août **1904**.)

On soumet au rouge sombre un mélange de 131,6 p. de bichromate de sodium et 143,2 p. de sulfate de zinc, il se forme du chromite de zinc et du sulfate de sodium que l'on élimine par lixiviation. Le chromite de zinc est additionné de 20 % de son poids de charbon pulvérisé, humecté de mélasses et comprimé. Les briquettes sont chauffées jusqu'à ce que le zinc ait distillé, laissant le chrome métallique.

PRODUITS MINÉRAUX DES ÉTATS-UNIS

INSPECTION DES MINES U. S.

(*Journal of the Society of chemical industry* 1204, XXI.)

		1900		1901	
		Quantité	Valeur en dollars	Quantité	Valeur en dollars
Métaux					
Cuivre (valeur à New-York)	Liv.	606 117 166	98 494 059	597 443 212	86 729 266
Plomb »	Sh. ton	270 824	23 561 688	270 700	23 280 200
Zinc »	»	123 886	10 654 196	140 822	11 265 760
Mercure (valeur à St-Francisco)	Bouteilles	28 317	1 302 586	29 727	1 382 305
Aluminium (valeur à Pittsburg)	Liv.	7 150 000	1 920 000	7 150 000	2 238 000
Antimoine (valeur à St-Francisco)	Sh. ton	4 226	837 896	2 649	542 020
Nickel (valeur à Philadelphie)	Liv.	9 715	3 886	6 700	3 551
Platine brut (valeur à St-Francisco)	Troy once	400	2 500	1 827	13 000
Matières non métalliques (valeur de place) *combustibles*					
Charbon bitumineux	Sh. ton	212 513 912	221 133 513	225 607 649	236 201 899
Anthracite de Pensylvanie	Long. ton	51 221 353	85 757 851	60 242 560	112 504 020
Gaz naturel	»	—	23 698 674	—	27 067 500
Pétroles	Barils	63 362 704	75 752 691	69 389 104	66 417 335
Matières à bâtir					
Terre à brique	»	—	12 000 000	—	13 800 000
Ciment	»	17 231 150	13 283 581	20 068 737	15 786 789
Matières à polir					
Corindon et émeri	Sh. ton	4 305	102 715	4 305	116 040
Terre d'infusoires et tripoli	»	3 615	24 207	4 020	52 950
Matières premières chimiques					
Borax	Ton.	Raffiné 1 602	173 036	Raffiné 5 355	697 307
		Brut 24 235	848 213	Brut 17 887	314 811
Spath fluor	Sh. ton	18 450	94 800	15 586	113 803
Gypse	»	594 462	1 627 203	659 659	1 577 493
Marne	»	60 000	30 000	60 000	30 000
Phosphates calcaires	Long ton	1 491 216	5 359 248	1 483 733	5 316 463
Pyrites	»	204 615	749 991	234 825	1 024 449
Sel	Barils	20 869 342	6 944 663	20 560 661	6 617 449
Soufre	Sh. ton	3 525	88 100	7 690	223 430
Couleurs					
Baryte brute	Sh. ton	67 680	188 089	49 070	157 844
Oxyde de cobalt	Liv.	6 471	11 648	13 360	24 048
Matières minérales pour la peinture	Sh. ton	72 222	881 363	61 460	789 962
Blanc de zinc	»	48 840	3 667 210	38 889	3 111 123
Matières diverses					
Amiante	Sh. ton	1 054	16 310	747	13 498
Asphalte	»	54 389	415 958	63 134	555 335
Bauxite	Long ton	23 184	89 676	18 905	79 914
Minerai de fer chromé	»	140	1 400	365	5 790
Craie	»	—	1 840 377	—	2 591 332
Feldspath	Sh. ton	23 355	173 659	34 741	220 452
Talc fibreux	»	63 500	499 500	69 250	483 600
Pierre de roche	»	32 495	86 352	34 420	149 297
Terre de Fuller	»	9 668	67 535	10 967	80 697
Graphite	Liv.	Cristallin 5 507 855	197 579	Crist. ton 3 967 612	167 714
		Amorphe ton 611		Amorphe ton 809	
Pierre calcaire pour haut fourneau	Long ton	7 495 435	4 500 000	8 540 168	4 655 836
Magnésite	Sh. ton	2 252	19 333	13 172	43 057
Minerai de manganèse	»	11 711	100 289	11 999	116 723
Mica	Sh ton	461 736	147 060	362 225	118 578
Eaux minérales	Gallons	47 558 784	6 245 172	45 771 188	7 586 962
Monazite	Liv.	908 000	48 805	748 736	59 262
Rutile	»	306	1 300	44 275	5 710
Talc	Sh. ton	27 943	383 541	28 643	424 888

Shart ton = 907k,185. Long. ton 1016k,048. Livre = 0k,373. Troy once = 31 gram. Gallon = 4l,543.

RAFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU PLOMB

(*Eng. Min. j.* et *J. Am. Chem. Soc.*)

Le procédé de A. G. Betts est employé à l'usine de Trail dans la Colombie Britannique. Une installation pouvant traiter 10 tonnes par jour et ayant coûté environ 75 000 francs a été en opération pendant 10 mois, et il est question de monter une usine pour le traitement de 30 tonnes par jour. Le plomb impur est employé comme anode dans une solution acide de fluosilicate de plomb, obtenu en ajoutant son volume d'eau à une solution d'acide fluorhydrique à 35 % et saturant avec du quartz pulvérisé. Cette solution peut dissoudre environ 6 litres de plomb par pied cubique ; en marche, elle renferme 8 % de plomb et 11 % d'acide fluorhydrique en excès.

Les anodes ont 2 pouces d'épaisseur, il n'y a ni polarisation ni formation de peroxyde sur l'anode, pas d'évaporation d'acide, et on obtient à la cathode un plomb d'une pureté exceptionnelle. Les cathodes sont constituées par de minces feuilles de plomb obtenues par dépôt électrolytique sur des plaques d'acier paraffinées. Les électrodes sont distantes de 1 pouce 1/2 à 2 pouces ; la chute de potentiel est de 0,2 volt en employant un courant de 14 ampères par pied carré. On dépose une tonne de plomb avec moins de 100 chevaux-jour.

Le plomb, le zinc, le fer, le cobalt et le nickel entrent en solution, tandis que le résidu de l'anode, contient à peu près tout le cuivre, l'antimoine, le bismuth, l'arsenic, l'argent et l'or. Les impuretés qui s'accumulent dans la solution sont en très petite quantité, et on n'en trouve qu'un petit pourcentage à la fin de l'année ; une fraction de la solution est cependant purifiée journellement, de façon à maintenir l'électrolyte en bon état. Le plomb électrolytique fondu ne renferme que des traces de bismuth. Les boues renferment 8 000 onces d'argent par tonne ; elles sont traitées par l'acide sulfurique bouillant qui dissout le cuivre, puis fondues avec du nitre et de l'antimoniate de soude. Le traitement des boues laisse encore à désirer.

Ce procédé de raffinage est meilleur marché que le procédé ordinaire et donne de meilleurs résultats.

PRODUCTION ET CONSOMMATION DE L'ÉTAIN

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Le *Journal du génie et des mines* a publié des renseignements sur la production de l'étain pour l'année 1901.

Comme nous l'avons déjà dit, l'étain nous arrive de contrées où aucune statistique n'est dressée et les estimations sont basées sur de simples données commerciales marquant les mouvements et la consommation du métal.

Les chiffres contenus dans la table ci-dessous sont tirés de très bonnes circulaires de MM. W T. Sargant et Sons de Londres, de MM. Ricard et Friewald et enfin de MM. de Monchy et Havelaar de Rotterdam.

Cette table donne approximativement la production pour les 3 années passées en Long ton 2 240 Liv. (1 016 kilogrammes).

	1899 T = 1016k	1900 T = 1016k	1901 T = 1016k
Europe — Etats-Unis	44 501	46 058	50 382
Inde — Chine.	1 480	1 800	2 650
Total	45 981	47 858	53 032
Envois d'Australie	3 370	2 975	3 276
Banka, Belleton, Singthep	14 935	18 013	19 400
Exportations de Bolivie	5 100	6 965	9 670
Production anglaise.	4 500	4 500	4 500
Total des productions	73 886	80 311	89 878
Livraisons estimées	80 900	79 500	87 700
Surplus S. ou déficit D	D 7 014	S 811	S 2 178
Stocks estimés	21 572	21 505	25 620

A ces chiffres on doit ajouter de petites quantités de minerai d'étain trouvé en Allemagne, et près de Guadalajara (Mexique). Cette addition n'offre aucune importance ; elle ne s'élève qu'à quelques tonnes par an. On peut la négliger.

La production en Chine est énorme. Il est impossible de l'apprécier avec quelque certitude. Le prof. Louis l'estime à 10 000 T. par an, mais il serait possible qu'elle fût du double. Aucun renseignement sûr à ce sujet ; d'ailleurs tout est employé dans le pays.

Le Japon est un petit producteur. Tout le métal passe dans la composition de ses fameux alliages.

Fait curieux à noter : à l'exception de très petites quantités tirés de Cornwall et de Bolivie, tout le travail des mines est fait par les Chinois ; soit à Banka, à Bellëton, soit dans la presqu'île de Malacca ou en Australie.

La production de Malacca est certainement la plus importante ; elle compte pour 59 % sur l'ensemble. En outre, c'est celle qui a accusé le plus fort accroissement l'année dernière.

Le Banka et le Bellëton arriveront sûrement à un développement considérable ; jusqu'à présent l'augmentation a été moyenne.

Dernièrement l'attention a été portée sur les mines d'étain de Bolivie. On sait, néanmoins, peu de choses sur ce qu'on peut en attendre.

La production australienne n'augmente pas sensiblement ; on y porte peu d'intérêt.

Quant aux mines de Cornwall (Angleterre) leur rendement semble plutôt en décroissance.

En dépit de toutes les récentes découvertes de mines, les Etats-Unis ne peuvent encore être considérés comme de sérieux producteurs.

Les travaux actuels semblent promettre pour l'avenir une exploitation des plus importantes. On explore dans toute la région.

Bien que les Etats-Unis ne soient pas producteurs, ils sont néanmoins l'un des plus forts consommateurs. Pendant l'année 1901, le total des importations dans ce pays fut de 33 286 T. (T = 1 016 kilogrammes) représentant 37 % de la production du monde entier.

L'étain importé ici est de l'étain en barres, une partie nous arrive directement, l'autre partie, la plus considérable, passe par les ports anglais. Il nous en vient aussi de Banca par la voie hollandaise.

La Grande-Bretagne est le second plus grand consommateur d'étain. L'Allemagne arrive en troisième ligne. La Hollande, grand importateur, n'en consomme que peu ; le reste est vendu en réexportation.

Les stocks d'étain, y compris ceux en transit, se montent annuellement de 25 à 30 % de la production totale.

Depuis trois ans ces stocks ont diminué pour plusieurs raisons. Pour les trois années avant 1900, la consommation fut un peu moindre que la production. En 1899, elles se balançaient. En 1900 et 1901, la production était un peu plus forte que la consommation.

On estime les stocks à la fin de chacune des trois dernières années comme il suit (T = 1 016 kilogrammes).

	1899	1900	1901
En magasin ou en circulation	16 522	15 480	17 523
Réserves à Banka Belleton	4 900	5 530	7 251
En Bolivie (non vendu)	550	495	846
Totaux	21 572	21 505	25 620

Notons, en passant, que les stocks afférants à la fin de l'année dernière, étaient plus élevés que ceux de plusieurs années précédentes.

Les demandes actives pendant les 5 premiers mois de l'année courante ont réduit les stocks. Nous estimons que les demandes sont égales aux offres.

La situation spéciale du commerce de l'étain exige de forts approvisionnements, qu'ils soient en premières mains ou en transit.

La spéculation, si prononcée en 1900 et 1901, s'est calmée en partie et le marché semble se rapprocher des conditions normales de l'offre et de la demande.

La production limitée de l'étain et les occasions pour couvrir les approvisionnements, font que l'étain sert à spéculer plus qu'avec tout autre article. Ce fait a été constaté pendant ces deux dernières années.

L'INDUSTRIE MINIÈRE EN SUÈDE

	1902	1903
	tonnes	tonnes
Minerais de fer	2 896 616	3 677 841
» de plomb et d'argent	9 378	9 792
» de cuivre	30 091	39 687
» de zinc	48 783	62 927
» de manganèse	2 850	2 244
Pyrites de fer	»	7 793

INDUSTRIE CHIMIQUES DE LYON

Ministère des affaires étrangères. Séries n° 508.

(*Journal of the society of chemical industry.* p. 1310, XXI.)

L'industrie chimique a été particulièrement touchée par la hausse du prix du charbon en 1901. La baisse des prix des charbons anglais à la même époque n'a eu d'effet sur le marché français que vers la fin de l'année 1901.

Ce fait rapproché, d'une part, de la crise générale industrielle et, d'autre part, de l'activité des demandes anglaises explique les difficultés de la situation.

Soude. — La consommation de la soude pour le département du Rhône qui avait diminué en 1900 est revenue au chiffre de 1899, c'est-à-dire à 13 000 T.

La vente du carbonate de soude Solvay paraît augmenter au détriment des soudières de Saint-Fons qui marchent avec le procédé Leblanc.

Acide sulfurique. — La production d'acide sulfurique a diminué dans toute la France. C'est une preuve évidente de la baisse de la fabrication des produits chimiques dont cet acide forme le premier élément.

L'extraction des pyrites de Saint-Bel qui, en 1899, se montait à 317 000 T. tombe en 1900 à 304 000 T. y compris 52 000 T. destinées à l'exportation.

L'importation d'acide sulfurique est montée à 4 253 T. en 1900 et à 5 385 T. en 1901. Cette augmentation est insignifiante, si l'on considère que le total de la production française s'élève à 500 000 T. formées pour la plus grande partie d'acide concentré.

Engrais chimiques. — L'extrême bon marché du vin dans le sud de la France a eu pour effet de ralentir les transactions sur les engrais chimiques dans toutes les régions vinicoles.

Au même moment on avait à constater une diminution dans la culture de la betterave ; conséquence de la baisse du prix du sucre.

Les fabrications d'engrais ont donc eu à souffrir de cet état de choses. La différence de l'importation sur l'exportation en phosphates naturels a varié de 194 800 T. en 1900 a 154 900 en 1901.

L'importation du nitrate de soude est tombée de 285 612 T. en 1900 à 229 834 T. en 1901.

L'exportation des superphosphates est montée de 72 000 T. en 1900 à 94 000 en 1901, alors que les engrais chimiques tombaient de 127 000 T. en 1900 à 94 000 T. en 1901.

L'industrie a dû donc limiter sa production. Les prix s'en sont maintenus ; il y a eu même une légère hausse.

L'industrie des os qui est très importante dans ce département — mais qui est loin d'égaler cependant celle des phosphates naturels — a pu néanmoins maintenir sa production à cause de l'élévation du prix des engrais chimiques.

Mais il y a lieu de constater que la production des os calcinés pour engrais a diminué, sinon à Lyon même, du moins dans le reste de la France.

L'importation des os tombe de 39 000 T. en 1900 à 19 000 T. en 1901. A remarquer que les chiffres pour 1900 sont anormaux ; la moyenne des importations pour cet article étant de 30 000 T. à 35 000 T.

Colle et gélatine. — L'industrie de la colle et de la gélatine souffre beaucoup. Les exportations sont tombées à 7 814 T. en 1900 et à 7 689 T. en 1901 alors que les importations s'élevaient à 1 766 T. en 1900 et à 1 867 T. en 1901. Ce médiocre résultat a causé quelque alarme à Paris. Les fabricants ont réclamé des droits protecteurs. Cette mesure a été combattue par les manufacturiers de Lyon appuyés par la Chambre de commerce de la même ville.

Phosphore. — La production du phosphore a de nouveau diminué. Les exportations de phosphore blanc sont tombées de 243 T. en 1900 à 135 T. en 1901. Le phosphore rouge est en meilleure situation ; les exportations ont augmenté de 58 T. en 1900 et de 68 T. en 1901.

Acide citrique. — Le commerce de l'acide citrique souffre comme le reste de l'industrie. Les exportations sont tombées de 165 T. en 1900 à 132 T. en 1901. Le commerce réclame la suppression des droits de douane sur le citrate de chaux brut qui tend à remplacer, comme matière première, le jus de citron brut et concentré.

Stéarine et savon. — L'augmentation de 732 T. dans la consommation de la bougie en France, en 1900, semble avoir été exceptionnelle. En lutte avec le gaz, l'électricité, l'alcool, la bougie, qui est soumise aux droits, ne peut guère entrer en concurrence. L'exportation de la stéarine doit être limitée à des pays, comme l'Algérie, par exemple, qui ne peuvent se servir ni de gaz, ni d'électricité. Les exportations se sont élevées de 4 326 T. en 1900 à 4 402 T. en 1901. Dans ces totaux les bougies comptent pour 2 955 T.

Dans le tarif des douanes l'acide stéarique est taxé à 8 francs les 100 kilogrammes, c'est-à-dire moins que la bougie. Aussi l'effet ne s'est pas fait attendre ; le marché français a été inondé par les acides stéariques bruts belges et allemands. Les importations ont augmenté de 123 T. en 1899 ; elles s'élevaient à 3 149 T. en 1901.

Matières colorantes. — L'industrie des matières colorantes qui débuta à Lyon avec la couleur Magenta devient de plus en plus tributaire de l'Allemagne. A de rares exceptions près, les usines lyonnaises ne sont que des succursales de maisons allemandes.

Si les procédés d'électrolyse se généralisent on doit s'attendre à une révolution dans les industries chimiques, et Lyon, avec sa réserve hydraulique, située dans les Alpes, deviendra certainement un nouveau centre industriel très important.

L'OR AU CANADA

Pendant les 9 premiers mois de 1904, le gouvernement Canadien a prélevé une taxe de 2,5 % sur 8 593 734 dollars d'or extrait du Yukon canadien. En ajoutant à cette quantité, ce qui a pu échapper à la taxe et ce que l'on a pu extraire depuis septembre on arrive à une quantité légèrement inférieure à celle de 12 500 000 dollars enregistrée l'année dernière.

(*Eng. et min. J.*, 3 nov. 1904).

PRODUCTION MONDIALE DE FER

	1902	1903
	tonnes	tonnes
Etats-Unis	18 003 448	18 293 400
Allemagne	8 402 660	10 085 634
Grande-Bretagne	5 653 976	8 992 153
	35 060 084	37 335 217
Autriche-Hongrie	1 335 000	1 355 000
Belgique	1 102 910	1 216 500
Canada	324 670	265 418
Prusse	2 427 427	2 827 668
Italie	24 500	28 250
Russie	2 566 000	2 210 000
Espagne	330 747	389 284
Suède	524 400	489 700
Divers	615 000	625 000
	44 310 738	46 733 037

PRODUCTION MONDIALE
DE L'OR ET DE L'ARGENT

D'après un rapport du directeur de la monnaie à Washington on aurait produit en 1903 pour 325 527 200 dollars d'or et seulement 295 889 600 en 1902. La production d'argent en 1903 est évaluée à 170 443 670 onces contre 166 955 639 onces en 1902.

En 1903, les Etats-Unis ont produit 311 627 tonnes de cuivre, l'année précédente, la production n'avait été que de 294 423 tonnes.

Les mines du Montana ont donné 38,9 % de la production totale ; celles du lac Supérieur 27,5 % et celles de l'Arizona 21,1 %.

MINERAIS ET MÉTAUX
EXPORTÉS D'ESPAGNE

	De janvier à fin juin	
	1903	1904
Minerai de fer (tonnes)	3 953 909	3 642 594
» de cuivre »	542 713	538 394
» de zinc »	62 349	66 541
» de plomb »	1 451	2 897
Pyrites (tonnes)	292 688	258 518
Sel »	177 871	203 784
Fer »	20 745	15 843
Cuivre »	14 994	14 534
Zinc »	1 038	936
Plomb »	76 935	87 943

PETITES NOUVELLES

Par arrêté en date du mois de mai 1905, M. Haller, professeur à la Sorbonne, est nommé directeur de l'Ecole de chimie et physique industrielles de Paris, en remplacement de M. Ch. Lauth, démissionnaire.

BIBLIOGRAPHIE

Eléments de chimie inorganique par le Prof. Dr W. Ostwald, traduit de l'allemand, par L. Lazare, deux volumes grand in-8 (25 × 16) se vendant séparément. 1re partie : *Métalloïdes*, volume de IX-542 pages, avec 106 figures ; 1904, 15 francs ; 2e partie : *Métaux*, volume de IV-421 pages, avec 17 figures ; 1905, 15 francs. Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (VIe).

Ce second volume est la suite du premier déjà annoncé et connu dans le même sens.

Avogadro and Dalton. — *The Standing in Chemistry of their hypotheses* by Andrew W. Meldrum, D. Sc. with a preface, by Francis R. Japp, William F. Clay éditeurs, 18 Teviot Place, Edimburgh, 1 volume de 113 pages, prix 3 sch.

Ce petit ouvrage qui devrait bien être traduit en français, a été écrit par un auteur qui possède à fond son sujet, aussi mériterait-il de figurer en tête des ouvrages de chimie mis entre les mains des étudiants. Dans la constitution de la matière est-ce l'atome, est-ce la molécule que l'on doit d'abord considérer. Est-ce l'hypothèse de Dalton ou celle d'Avogadro qui en chimie occupera le premier rang ?

En 14 chapitres M. W. Meldrum passe en revue les deux hypothèses, et leurs relations avec les lois et systèmes chimiques connus. De même, dit le professeur Fr. R. Japp que l'hypothèse de Dalton l'atome est venue la première dans l'ordre chronologique, de même dans l'ordre naturel elle semble primordiale. C'est ce que l'auteur a clairement montré dans cet ouvrage.

Marceli Nencki Opera omnia. — *Gesammelte Arbeiten* von Prof. M. Nencki, 2 volumes grand in-8 de 840 et 892 pages. Braunschweig, F. Vieweg und Sohn éditeurs, 1905, prix 45 M.

Ces deux volumes avec un portrait de l'auteur renferment toutes les recherches de Nencki éparses dans les différents périodiques où il serait difficile de les trouver.

Ces recherches comprennent des travaux de chimie pure, de chimie physiologique, de bactériologie dans ses rapports avec les maladies infectieuses. Car, né en 1847 à Boczki en Pologne, Nencki étudia la médecine tout en suivant les leçons de Adolf. Baeyer. La publication de ses recherches s'étend de 1869 à 1885 1er volume et 2e volume de 1886 à 1901 date de sa mort.

Ce qui est particulièrement intéressant dans cette édition et la fera rechercher c'est que les éditeurs ont réuni les travaux analogues à ceux de Nencki pendant cette période. De sorte que l'on a ainsi l'histoire même de la chimie physiologique pendant ce long espace de temps, Nenski ayant touché à peu près à tout ce qui intéressait la chimie physiologique.

Procédés métallurgiques et étude des métaux, par V. Le Verrier, ingénieur en chef des mines. Prof. au Conservatoire des arts-et-métiers. Minerais. Séchage. Calcination. Grillage. Opérations extractives. Fusion et affinage. Thermo-Chimie. Installations accessoires. Essais mécaniques. Action de la chaleur. Métallographie. Alliages. Annexes. Un volume grand in-8 (25 × 26) de 403 pages, avec 194 figures, 1905, 12 francs, Gauthiers-Villars, Editeur, 55, quai des Grands-Augustins, Paris.

Dans ce volume, l'auteur s'est attaché, tout en exposant les principes généraux de la métallurgie, à donner plus de détails sur les progrès relativement récents et sur les questions à l'ordre du jour ; il a insisté surtout sur celles qui ont un intérêt général, celles qui se rapportent exclusivement à la métallurgie du fer devant être traitées dans un autre volume.

La première partie traite des procédés métallurgiques. Dans le premier chapitre (*Minerais*), on trouvera des indications sur les procédés d'échantillonnage mécanique, sur les nouveaux procédés de préparation, sur l'agglomération des minerais. Dans les trois chapitres suivants, traitant des opérations métallurgiques, on trouvera des détails sur les différents types, si variés aujourd'hui, de fours de grillage automatiques, sur l'utilisation des gaz de grillage, sur les dispositifs les plus récents des fours à cuve, sur la fusion pyriteuse, sur l'agrandissement progressif des fours à réverbère dans les usines à cuivre d'Amérique, sur l'emploi des fours électriques, etc. Le cinquième chapitre traite des applications de la thermochimie à la métallurgie. Le sixième chapitre, consacré aux installations accessoires, contient, entre autres sujets d'actualité, des indications sur les nouveaux ventilateurs centrifuges à hautes pressions, sur les procédés mécaniques de manutention et de transport dans les usines.

La deuxième partie (*Etude des métaux*) contient l'exposé sommaire des méthodes récentes de la métallographie. Dans le premier chapitre, consacré aux essais mécaniques, une large place a été faite aux recherches récentes sur les essais de fragilité. Le deuxième chapitre traite de l'action de la chaleur, des essais à chaud, de l'étude des courbes de refroidissement, etc. Le troisième chapitre est consacré à la métallographie microscopique ; on y trouve le résumé des méthodes d'observation, la définition des types de structure et leur rapport avec les conditions

de travail. Le quatrième chapitre traite des alliages et résume les résultats des travaux les plus récents sur cette question.

La fabrication des émaux et l'émaillage, traité pratique de la fabrication des émaux industriels et artistiques et guide de l'émailleur sur métaux, par Paul Randau, traduit et annoté sur la 3e édition allemande, par Em. Campagne, ingénieur-chimiste. 1 volume in-8 de 246 pages, avec 21 figures. — Broché, 7 fr. 50 ; cartonné, 8 fr. 75. Ve Ch. Dunod, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe).

L'ouvrage de M. Randeau, dont M. Campagne présente la traduction française, constitue un traité précis et détaillé de la fabrication des émaux et de leur application sur les métaux.

Cet ouvrage, écrit par un praticien auquel on est redevable d'importantes innovations dans le domaine de l'émaillerie, sera un guide sûr pour l'industriel et le technicien.

Il est surtout conçu au point de vue pratique, et l'émaillage des objets en fonte et en tôle, qui forme actuellement l'objet d'une industrie florissante, est étudié dans tous ses détails d'exécution pratique. En outre, il est écrit dans un style simple et clair et exempt de tous termes savants et de toutes considérations d'un ordre purement théorique.

La traduction française est augmentée d'un supplément dans lequel sont traitées et mises à jour différentes questions se rattachant étroitement à la fabrication des émaux et à l'émaillage.

Précis d'analyse chimique quantitative, par E. Barral, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon. 1 volume in-18 de 864 pages, avec 310 figures, 12 francs (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris).

Le *Précis d'analyse chimique quantitative* de M. Barral qui fait suite à son analyse qualitative est divisé en quatre parties.

Dans la première sont indiquées les *opérations* spéciales à l'analyse quantitative ; ce chapitre est illustré d'un grand nombre de figures, permettant au lecteur de se passer de longues descriptions.

La seconde partie est consacrée aux *réactifs* employés spécialement dans l'analyse quantitative.

M. Barral a donné une certaine étendue à la troisième partie, comprenant les *méthodes générales* de dosage ; il s'est attaché à les décrire avec clarté et précision, sans nuire à la minutie des détails opératoires. Parmi les méthodes pondérales, l'étude de l'analyse électrolytique a été l'objet d'un développement spécial. Les méthodes volumétriques, ont été également l'objet d'une étude détaillée.

Enfin, la quatrième partie, de toutes la plus importante, est consacrée aux *dosages et séparations* des éléments et de leurs dérivés.

Pour indiquer les principales méthodes pondérables, volumétriques et physiques, l'auteur a adopté des *caractères typographiques différents*, suivant qu'il s'agissait de *méthodes de choix*, utilisées le plus fréquemment pour leur exactitude et leur facilité d'exécution ou de *méthodes secondaires*, d'un usage moins fréquent.

M. Barral a consacré de nombreuses pages à l'analyse organique élémentaire, ainsi qu'aux principales méthodes de dosage de beaucoup de *substances organiques* et d'*alcaloïdes* naturels employés en pharmacie, en médecine, dans l'industrie, le commerce et les arts.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

GRAND PRIX A L'EXPOSITION UNIVERSELLE 1900

CHASSAING & Cie

PARIS — 6, AVENUE VICTORIA 6, — PARIS

USINE A ASNIÈRES (SEINE)

Adresse Télégraphique : DIASTASE-PARIS



PEPSINES C C

PRINCIPALES :

TITRE DU CODEX FRANÇAIS	Titres	le kil.
Pepsine amylacée	20	35 fr.
Pepsine extractive	50	85 fr.
Pepsine en paillettes	50	95 fr.

PEPTONES C C

Peptones { sèches, représentant 8 fois son poids de viande fraîche le kil. **40 fr.** ; liquide 2 fois — le lit. **12 fr.**

PANCRÉATINE C C

Titre 50 . . . . le kilog. **120**

PEPSINES C C Sous toutes formes et à tous titres sur la demande de MM. les Pharmaciens : Prix proportionnels aux titres. Les titres sont garantis et établis après essais de PEPTONISATION et non de DISSOLUTION de la fibrine.

LES PRODUITS SE VENDENT EN TOUTES DIVISIONS

LES USINES CHIMIQUES DE COMBE-BLANCHE

LOUIS REYMOND, PROPRIÉTAIRE

recommandent leur

BIOXYDE DE BARYUM 86/87 %

Eau Oxygénée, Blanc fixe, Phosphate de Soude, Sulfate de Soude, Sel d'Etain, Pink-Salt, Bisulfite de Soude, Acide Nitrique, Sulfate de Zinc, Chlorure de Zinc, Sulfate de Cuivre, Nitrate de Fer.

PRIX TRÈS AVANTAGEUX

Adresser les lettres à **M. LOUIS REYMOND**, *65, Chemin de Combe-Blanche,* **LYON-GUILLOTIÈRE**

KALLE & Cie, AKTIENGESELLSCHAFT

BIEBRICH-SUR-RHIN

SUCCURSALES : NEW-YORK & VARSOVIE

COULEURS D'ANILINE

Spécialités pour la teinture de la laine, du coton, de la soie, etc.

AGENTS ET DEPOSITAIRES EN FRANCE :

Paris : Eug. GUYMAR, 14, rue de l'Hôtel-de-Ville.
Reims : A. CAUSSE, 11, Place Ruinart.
Lyon : Jos. LAURENT, 10, Cours Vitton.
Saint-Étienne : ROME Fils, 6, rue des Arts.
Roubaix : LIEVIN OUDAR, 135, rue des Arts.
Rouen : R. DURAND et A. FORTIN, 121, rue des Charrettes.
Graulhet : B. TAYAC.
Le Coteau près Roanne : F. PONTILLE.

PRODUITS PHARMACEUTIQUES :

IODOL — MENTHOL-IODOL — OREXINE — HETOL — HETOKRESOL — DORMIOL

Représentant Général en France :

MARTIN REINICKE, 39, Rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, PARIS

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

JUILLET 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1905

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Sur la présence des spirochètes dans les produits morbides syphilitiques et dans les papillomes ; par F. SCHAUDINN et E. HOFFMANN.

Sur la présence des spirochètes dans le suc des ganglions lymphatiques des syphilitiques ; par le Prof. SCHAUDINN et E. HOFFMANN.

Expérimentation :

La valeur des expériences nouvelles sur l'inoculation de la syphilis aux animaux ; par E. HOFFMANN.

Bactériologie :

METCHNIKOFF et E. ROUX : Recherches microbiologiques sur la syphilis.

Thérapeutique :

Le traitement de l'intoxication ophidienne d'après les travaux du Dr Vital Brazil ; par le Dr CASTRO SOFFIA. — DRENKHAN : De l'emploi de l'atropine en gynécologie. — A. LUMIÈRE : Des extraits organiques injectables « cytoplase ».

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. PÉRAIRE.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1905

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LES MINES D'OR DU TRANSVAAL

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Le Transvaal ou plutôt le district connu sous le nom de Witwatersrand, et qui comprend la plupart des mines exploitées, occupe une position unique par rapport aux autres mines d'or connues.

On l'a différencié des autres contrées : 1° par son élévation, en quelques années, au premier rang des producteurs du monde ; 2° par l'absence de dépôts de placers comme ceux de Californie, des montagnes rocheuses et d'Australie, de Sibérie et du Yucon ; 3° par la nature de ses filons qui a permis de calculer approximativement les rendements futurs ; calcul auquel il serait impossible de se livrer avec les régions à placers.

Le rendement en or du Transvaal a atteint son maximum en 1899 ; il s'est élevé à 78 070 761 dollars. En 1900, il a dépassé 90 000 000 de dollars, il aurait atteint 110 000 000 de dollars en 1901, si la guerre n'avait pas arrêté l'exploitation qui n'a pas encore repris son cours.

L'exploitation n'a pas commencé dans le Witwatersland, mais dans le Lydenbourg, où l'on trouva des placers d'or en 1876 et un peu plus tard des veines de quartz.

Le « De Kaap gold field » est le dernier découvert. Ces districts sont d'étendue et de valeur relativement petites. Les filons de Witwatersrand ne furent découverts qu'en 1885 et la première exploitation n'eut lieu qu'en 1887, avec un petit rendement de 23 000 onces d'or. Pendant quelque temps l'avenir de cette région fut douteux ; l'existence de l'or était problématique, aussi les mines ne rapportaient-elles généralement que fort peu de bénéfices ; jusqu'au moment où le procédé au cyanure permit de récupérer la presque totalité de l'or. Les bénéfices devinrent alors certains.

Le Transvaal n'a jamais été le pays de la misère. Dès le début, les opérations ont été conduites sur une grande échelle par de riches compagnies. Les bocards étaient, en général, de forte dimension ; quelques-uns armés des 100 pilons et plus avec une force motrice en rapport.

Les opérations furent surveillées par un syndicat de capitalistes ; les actions de ces compagnies étaient entre des mains anglaises, continentales et surtout françaises.

Actuellement le capital représenté par les mines du Transvaal s'élève à 350 000 000 de dollars qui sera bientôt porté à 400 000 000.

Le prix de vente de ces nantissements fait que leur valeur nominale égale deux fois le pair. Le total s'élève à environ 800 000 000 de dollars au cours actuel.

Les mines s'étendent jusqu'à 12 milles le long des roches. La longueur de cet effleurement est de presque 30 milles, mais les parties est et ouest ne sont pas encore exploitées ; on ne travaille que dans la partie centrale. Il est cependant possible que les mines réellement exploitables s'étendent au-delà de la limite de cette région. Ces gisements aurifères sont depuis longtemps l'objet de demandes (claims) et des dispositions furent prises pour leur mise en exploitation.

Les mines les plus anciennes de la section centrale sont maintenant arrivées à leur fin ; dans un an ou deux elles n'existeront plus.

La nature particulière de ces mines a permis l'acquisition de celles dites à grande profondeur dont l'exploitation se fera à un niveau bien inférieur de celui des mines dites d'affleurement. Une première série de mines à grande profondeur est déjà en exploitation ; quelques mines de la seconde et même de la troisième série sont en préparation.

L'avenir du Witwatersrand est lié à l'exploitation des mines à grande profondeur. Il est indubitable qu'on atteindra la roche et la seule question qu'on pourrait se poser serait de savoir jusqu'à quelle profondeur le travail restera rémunérateur. Le minerai de ces mines est à haut titre. La meilleure mine — la Robinson — rapporte 20 dollars par tonne, mais la moyenne ne doit pas excéder 10 dollars. Il est évident que, pour couvrir les frais de main-d'œuvre, l'intérêt du capital, le fonçage des puits, leur boisement, etc., le travail doit être fait sur une large échelle. Chaque compagnie devra donc s'efforcer de se rendre maître de la plus grande partie possible de terrain aurifère.

En réalité, les travaux ont été poussés dans cette voie, c'est-à-dire avec des puits de 4 000 pieds et plus de profondeur et des bocards de 200 pilons, et toute la machinerie en proportion.

Ces conditions sont favorables pour l'exploitation des mines à grande profondeur. M. John Hays Hammond, une autorité dans la matière, écrit à ce sujet : « D'après ce que l'on sait jusqu'à présent, l'afflux de « l'eau en grande quantité n'est pas à craindre. En « ce qui touche la température, le district est très « bien placé ; l'accroissement de la température avec « la profondeur est exceptionnellement petite. Dans le « cas du Robinson à grande profondeur, il est d'en« viron un degré F. par 200 pieds.

« A l'exception des frais nécessités par le boisage, « l'établissement des pompes et de la ventilation, « rien ne peut s'opposer à l'exploitation des mines « dans le Witwatersrand même à une profondeur de « 8 000 pieds.

« Ces frais ne pourront être un obstacle insurmon« table à l'exploitation, pourvu toutefois que le carac« tère géologique des bancs ne change pas.

« On sait parfaitement à quoi s'en tenir au point « de vue géologique ; aussi les ingénieurs peuvent-ils « assurer l'existence de minerai productif même à une « profondeur de 1000 pieds plus grande que celle des « mines en exploitation actuellement. Ainsi s'expli« que pourquoi les productions minières ont pris une « telle extension. »

D'autres ingénieurs ont estimé que la profondeur des puits peut être portée à 10 000 et 12 000 pieds ; mais ceci dépendrait des moyens pratiques mis en œuvre. C'est un essai à faire.

Quant à la future production, l'opinion de M. Ham-

mond est que dans les limites d'exploitation pratique on pourrait extraire pour 3 000 000 000 de dollars d'or sur la superficie de la section centrale, auxquels on devrait ajouter 1 000 000 000 pour les sections est et ouest très peu exploitées jusqu'à présent.

On estime que pour épuiser ces vastes étendues de terrain, 30 ou 40 ans suffiront. On peut certainement assurer que dans 3 ou 4 ans la production de l'or du Witwatersrand atteindra annuellement 125 000 000 de dollars et ce taux peut être maintenu pendant un certain nombre d'années.

La difficulté la plus sérieuse git dans la main-d'œuvre. En 1898, où l'on a extrait et bocardé 7 330 000 T. on employait en chiffres ronds 9500 hommes blancs et 89 000 Cafres. Il est probable qu'avec l'élan qui va résulter de la reprise des travaux au Transvaal, il n'y aura nulle difficulté pour trouver la main-d'œuvre blanche nécessaire.

Quant aux nègres, c'est une autre affaire; les trouver et les garder au travail est un problème qui va certainement mettre à l'épreuve les ressources des compagnies et le nouveau gouvernement colonial.

Les noirs sont de bons travailleurs mais ils manquent de ténacité; ils n'aiment pas à rester longtemps à la mine.

Des règlements sévères et même un système de péonage, ou demi-esclavage, ont été tentés mais ils ne paraissent guère pratiques dans une colonie britannique.

La métallurgie du Transvaal n'offre pas de difficulté. En quelques mots, le traitement consiste à bocarder le minerai au moyen de pilons, à amalgamer et à traiter les poussières du minerai par le cyanure. Enfin à soumettre les résidus pyriteux à la chloruration et à la fonte. Approximativement les 2/3 de l'or sont entraînés par l'amalgamation, le reste est extrait par la cyanuration. Il est bien peu probable qu'on se trouve, dans l'avenir, en présence de sérieuses difficultés quant au traitement.

L'exploitation minière au Transvaal a eu pour principal effet d'augmenter nos connaissances pratiques sur l'application en grand du procédé au cyanure. Sa contribution pour l'avenir sera de nous faire connaître les possibilités du travail à grande proondeur.



PRODUCTION MONDIALE
DU MERCURE EN 1902

	Tonnes	Valeur en dollars
Etats-Unis	1 190	1 467 848
Autriche	511	568 529
Italie	260	310 080
Russie	environ 330	300 000
Espagne	1 425	1 941 987
	3 716	4 588 244

PRODUCTION MONDIALE
DU CHARBON

(*Eng. et Min. Journ.*)

Tandis que la production totale de charbon et de lignite en 1901 n'avait été que de 787 179 967 tonnes, elle était de 804 405 293 en 1902 et de 877 755 053 en 1903 ce qui montre une activité industrielle considérable.

	1901	1902	1903
	tonnes	tonnes	tonnes
Etats-Unis	266 078 668	273 600 221	326 064 592
Grande-Bretagne	222 614 041	230 728 563	234 009 484
Allemagne	152 628 931	150 600 214	162 619 934
Autriche-Hongrie	40 746 704	39 346 884	39 600 000
France	32 325 302	29 997 470	35 002 992

RAFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE

Par **T. Ulke.**

(*Trans. Am. electrochem. Soc*, vol. III, **1903.**)

L'électrolyte renferme de 12 à 15 % de sulfate de cuivre, et de 4 à 10 % d'acide sulfurique libre. On ajoute généralement une petite quantité de sel, de chlorure de magnésium, ou mieux encore d'acide chlorhydrique au commencement des opérations afin d'éviter toute dissolution possible d'argent et pour rendre les cathodes un peu plus solides. Le bain est maintenu à une température de 40 à 50° C par le courant électrique lui-même, lorsque son intensité est de 40 à 50 ampères par pied carré. La différence de potentiel est de 0,1 à 0,4 volts entre les plaques. Dans les plans en séries, les résidus d'anodes s'élèvent quelquefois à 30 %; dans les autres, ils varient de 7 à 15 %. De 1 à 3 % du cuivre entrant en dissolution est extrait comme sulfate de cuivre. Les cathodes ont des épaisseurs variant de 1/4 à 1/2 pouce dans les plans en séries, et de 1/2 à 3/4 de pouce dans les autres.

Il faut environ 18 chevaux vapeur pour produire une tonne de cuivre électrolytique par jour.

LES PROGRÈS DE LA MÉTALLURGIE
DU NICKEL EN 1902.

Par **T. Ulke.**

(*Engineering and Mining Journal*, LXXV, 25 Avril)

Il a été démontré par M. Sgoestedt, à Sault-Sainte-Marie, Ontario, qu'on ne pouvait griller les minerais pyrrhotite de Sudbury contenant moins de 25 % de soufre dans les fourneaux du type Herreshoff. Il est question d'installer à Sault-Sainte-Marie une usine métallurgique pouvant produire par jour 75 tonnes de cuivre raffiné, 7,5 tonnes de cuivre électrolytique et de 2 000 à 5 000 onces de métaux précieux.

L'article se termine par quelques aperçus sur les développements du procédé Mond, en Angleterre, et du procédé Borschers, en Allemagne.

Dans le même numéro, E. A. Sgoestedt contredit en partie l'auteur précédent et affirme que les pyrrhotites nickelifères de Sudbury peuvent être grillées avec avantage et sans addition de chaleur étrangère dans un four de son invention.

Le minerai employé est choisi de façon à ne contenir qu'un minimum de cuivre et de gangue. Il contient environ 3 % de nickel, de 0,2 à 1 % de cuivre, 25 à 30 % de soufre et 0,01 % de phosphore. Les analyses montrent que le soufre est ramené à une moyenne de 1,82 %.

En tenant compte de la valeur de l'acide sulfureux, le résidu coûte 1,54 dollars par tonne, et on peut le mettre en briquettes pour une égale somme, ce qui permet de produire des briquettes de minerai grillé pour environ 3 dollars par tonne. En mélangeant ces briquettes avec deux fois leur poids de minerai de fer exempt de soufre, on peut obtenir de la fonte susceptible d'être employée à la fabrication de l'acier au nickel.

LE BORAX DANS LES AMÉRIQUES,
L'ITALIE ET LA TURQUIE

(*U. S. Geolog. Survey.*)

La majeure partie du borax produit aux Etats-Unis provient des dépôts de Colemanite en Californie, exploités par la « Pacific Coast Borax Co ». On en retire aussi quelque peu des marais ou lacs boratés de Californie, du Névada et de l'Orégon.

Bien que le produit pour 1902 soit en décroissance, la valeur des produits a considérablement augmenté, par suite de l'obtention de borax et acide borique raffinés.

Années		Valeur en dollars
1893	3 955	593 292
1494	5 770	807 807
1895	5 959	595 900
1896	6 754	675 400
1897	8 000	1 080 000
1898	8 300	1 153 000
1899	20 357	1 139 882
1900	25 837	1 013 251
1901	22 231	894 505
1902	16 304	2 279 994

République Argentine. — Dans le territoire national des Andes qui fait maintenant partie de la République Argentine, on trouve des gisements de borate de calcium dont l'épaisseur varie de quelques centimètres à un mètre. Ils se trouvent répartis dans les districts de Caurchari, Antuco, Partos, Grandes, etc., à une altitude d'environ 6 000 mètres. Le minerai est transporté à dos de mulets à la station de Santa qui se trouve à une distance de 150 à 200 milles. Un mulet portant 300 livres couvre cette distance en 7 ou 8 jours.

Bolivie. — En 1901, la Bolivie a produit 3056 tonnes de borate de calcium, d'une valeur d'environ 410 524 piastres boliviennes, contre 1485 tonnes en 1900, d'une valeur de 148 510 piastres.

Chili. — En 1900, la production de boracite calcinée s'est élevée à 13 177 tonnes sur lesquelles les mines d'Ancostan ont produit 10 920 tonnes, le reste provenant de la province de Carcota. On a produit également 27 tonnes de borax. En 1901, on a exporté 11 454 tonnes de borate de calcium d'une valeur de 1 302 401 piastres chiliennes contre 13 177 tonnes en 1900 d'une valeur de 1 317 676. On annonce la découverte de gisements exploitables renfermant plus de 600 000 tonnes de minerai.

Pérou. — Bien qu'il y ait de nombreux gisements de borates au Pérou, le seul qui soit exploité avec profit est celui de Salinas, sur le confin des provinces de Arequia et Maquega. En 1900, on a exporté 7 080 tonnes d'une valeur de 56 638 £.

Italie. — En 1901, on a produit en Italie 2 558 tonnes d'acide borique, d'une valeur de 194 408 dollars contre 2 491 tonnes, en 1900, évaluées à 169 425 dollars. Toute la production provient des provinces de Pise et Grosetto.

Turquie. — Les mines découvertes en 1856 n'ont été que récemment exploitées, elles sont entre les mains de la Borax Consolidated Limited. De 1899 à 1902, on a produit une moyenne de 9473 tonnes par an.

TRAITEMENT DES MINERAIS D'ARGENT
PAR LIXIVIATION AU MOYEN DE CYANURE

Par **MM. A. P. Griffiths** et **F. W. Oldfield.**

J. Soc. Chem. Ind., 868, XXII

Environ 30 000 tonnes de minerai pauvre d'argent ont été traitées par ce procédé sous la direction des auteurs à la mine de Palmarejo, au Mexique.

Le minerai appartient à la classe des sulfures, l'argent se présentant surtout à l'état d'argentite (Ag^2S) avec une petite quantité de stéphanite, et parfois d'embolite. Il est accompagné principalement de sulfure de fer, avec un peu de galène, de blende et de chalcopyrite, la gangue étant constituée par du quartz, de la calcite, des oxydes noirs de manganèse, de l'argile et des oxydes de fer. Le minerai contient aussi une petite quantité d'or. On l'écrase humide, on le passe sur des tables de wilfley, et il se rend de là dans quatre réservoirs en maçonnerie pouvant renfermer environ 350 tonnes chacun, où il est lavé et séparé des « slimes » qui sont traitées à part.

Le traitement au cyanure s'effectue dans 12 bacs d'une capacité de 110 tonnes chaque ; la solution de cyanure, à la sortie de ces bacs, est reçue dans des réservoirs en ciment, puis envoyée dans des bacs élevés d'où elle s'écoule sur les extracteurs à zinc ; de ces extracteurs, elles sont dirigées dans des réservoirs à solution faible ou forte, suivant le cas ; les solutions faibles renfermant de 0,25 à 0,7 %, et les fortes de 0,7 à 1,25 %. On emploie de 1 à 3 tonnes de solution par tonne de minerai. Les quantités de

cyanure et de zinc ont successivement été réduites par une plus judicieuse application.

En pratique, on fait pénétrer 25 tonnes de solution faible (0,30 %) par le fond du bac. Après 6 heures, on introduit de 30 à 35 tonnes d'une solution semblable qui, à leur tour, après 30 nouvelles heures, sont déplacées par environ 60 tonnes de solution forte ajoutée par le haut du bac. Après 3 ou 6 heures, on fait pénétrer de 160 à 180 tonnes de solution faible, et le minerai est enfin lavé soigneusement.

Les auteurs donnent des indications sur le coût du traitement et concluent que, par ce procédé, les minerais pauvres d'argent peuvent être avantageusement traités. Ils ajoutent qu'il vaut mieux employer un large volume de solution faible qu'un petit volume d'une solution forte, et qu'il est nécessaire de soigneusement oxygéner toute la masse.



ÉLIMINATION DES IMPURETÉS PAR LE TRAITEMENT AU BESSEMER DES MATTES DE CUIVRE

Par **M. W. R. Van Liew.**

(*Eng. and. Min J.*, 967, LXXV.)

Le tableau suivant montre la marche de la purification d'une matte de cuivre dans un convertisseur :

	%	%	%	%	%	%
Cuivre	49,72	50,20	56,88	64,60	76,37	99,120
Fer	23,31	23,15	17,85	10,59	2,40	0,038
Soufre	21,28	20,95	19,74	18,83	16,30	0,159
Zinc	1,19	1,20	0,84	0,70	0,45	0,090
Arsenic	0,11	0,09	0,08	0,08	0,08	0,0012
Antimoine	0,14	0,12	0,10	0,13	0,13	0,006
	Onces	Onces	Onces	Onces	Onces	Onces
Argent	44,20	42,90	51,40	55,80	70,00	90,800
Or	0,12	0,14	0,20	0,24	0,32	0,350

Les quantités de soufre et de fer montrent que pendant les 40 minutes de soufflage, la chaleur nécessaire à la marche des opérations à l'intérieur du convertisseur est produite par la transformation du fer en oxyde ferreux, et la combinaison de l'oxyde ferreux avec la silice de la garniture, tandis qu'après cela, c'est la combustion du soufre qui fournit la chaleur nécessaire.

LES MÉTAUX PRÉCIEUX AUX ÉTATS-UNIS EN 1903

Les Etats-Unis ont produit en 1903 3 560 000 onces d'or représentant une valeur de 73 591 700 dollars, soit une diminution de 8 % sur l'année précédente et 54 300 000 onces d'argent évalués à 29 322 000 dollars.

RAPPORT DU CHIMISTE PRINCIPAL DU LABORATOIRE GOUVERNEMENTAL POUR UNE ANNÉE DU 1er AVRIL 1903 AU 31 MARS 1904

(*Journal of the society of chemical industry*, **1904**, p. 886.)

Le travail dans le laboratoire du gouvernement pendant l'année 1903-1904, a fourni 59 986 essais dans le laboratoire de la douane contre 61 442 dans l'année précédente ; ces essais ont porté sur des échantillons de l'alimentation susceptibles d'être imposés, tel que tabac, alcool, sucre, etc. En outre, 85 305 analyses (contre 83 370) dans la section de la régie, pour l'Inland Revenue et autres branches du gouvernement, 918 échantillons d'essences odorantes d'huiles essentielles et de parfumerie furent analysés pendant l'année au point de vue des droits sur l'alcool. En plus, on analysa des produits nécessitant de l'alcool pour leur préparation tel que, du chloroforme, de l'éther acétique et du bromure d'éthyle. Une quantité d'alcool pur d'environ 2 272 gallons, fut passée exempte de droit avec l'autorisation du trésor, pour des recherches dans des collèges et écoles. Pour les manufacturiers, conformément à la loi de finance de 1902, on laissa passer sans droits une quantité égale à 206 451 gallons. On a également examiné un certain nombre d'échantillons d'agents de dénaturation : camphre, toluène, benzène, pétrole, éther, nitrotoluène, nitrobenzène, huile animale, bases pyridiques, etc., et aussi des échantillons d'alcool dénaturé avant l'usage et après la distillation pour le recouvrer. 160 échantillons entrés comme alcool méthylique ou esprit de bois furent examinés et, de ce nombre, 11 furent reconnus comme alcool méthylique pur et 15 comme alcool éthylique dénaturé. Ceux-ci furent donc taxés, comme étant buvables. On fait remarquer que parmi les importations on a trouvé beaucoup de produits étiquetés « extrait de malt ». Ce liquide ayant la densité, la force alcoolique de la bière, fut taxé, suivant le tarif des droits de la bière.

L'exportation des teintures médicinales, des essences de senteur, des parfums, augmente d'une manière continue. L'année écoulée 13 371 échantillons, représentant 121 137 gallons de prises d'alcool, ont été examinés, alors que l'année d'avant on avait eu 12 878 échantillons et 118 557 gallons. « Les règlements touchant l'exportation de ces préparations, fonctionnent d'une façon très satisfaisante et les fausses déclarations des commerçants sont plus rares qu'autrefois ». La quantité d'esprit de bois, acceptée dans l'année avril 1903 à avril 1904, est un peu inférieure à celle de l'année précédente. Il ne faut pas conclure de là qu'il y ait réellement une diminution dans l'emploi de l'alcool dans les opérations manufacturières. Pendant ces deux dernières années un certain nombre d'industriels ont employé des appareils servant à récupérer l'alcool méthylique qui, autrefois, était perdu. Ils emploient ainsi une grande quantité d'alcool qui, autrefois, était envoyé dans l'atmosphère.

Relativement à l'échantillonnage des articles contenant de la saccharine, le Dr Thorpe a attiré l'attention du Board of Customs sur l'importation de produits chimiques qui sont proches de la saccharine et qui, par un traitement très simple, sont transformés en cette dernière matière. Il fut décidé que ces produits seraient soumis aux droits afférents à la saccharine. A l'heure actuelle, les produits de cette nature, tel que *o*-toluène-sulfonamide, sont échantillonnés et examinés à ce point de vue.

On a trouvé de l'arsenic à une dose nuisible, au point d'en avertir les brasseurs, dans 34 échantillons sur 1 218. Les bières de plantes furent examinées pour voir si leur alcool ne dépassait pas 2 %. Sur 852 échantillons, 269 contenaient un excès d'alcool atteignant jusqu'à 9,1 %.

Il y a une note sur les accidents occasionnés par l'envoi dans une rivière, où il y avait des truites, de la colle de résine employée dans une fabrique de papier. Cela bouchait les ouïes des poissons et les tuait. A Kew, on a employé une solution étendue de sulfate de cuivre comme parasiticide dans les concombres et les tomates. Cela a donné de bons résultats et n'a pas abîmé le fruit. On ne pouvait déceler le cuivre ni dans les concombres ni dans les tomates.

NOUVEAUX ALLIAGES
EMPLOYÉS DANS LA MÉTALLURGIE DE L'ACIER

(*Elect. chem. Ind.*, **1904**.)

On peut maintenant acheter à 9 francs le kilogramme un *ferro-titane* renfermant 25 % de titanium et 0,40 % de carbone. Cet alliage absorbe l'azote dissous dans l'acier, l'azoture de titane $TiAz^2$ est éliminé dans la scorie.

Le *ferro-vanadium* est obtenu en traitant des minerais de fer vanadifères. On forme d'abord un composé renfermant 18 % V^2O^5 et 78 % Fe^2O^3, que l'on sèche et mélange à deux fois son poids de carbone et un poids égal d'aluminium. On fond ensuite au moyen de l'arc électrique dans un creuset de graphite. Le bouton métallique contient 16 % de vanadium, 60 % de fer, 12 % de silice et 12 % d'aluminium et de carbone ; introduit dans l'acier, le vanadium s'unit à l'azote et la force et la ductilité en sont augmentées.

Le ferro-bore élimine également l'azote de l'acier fondu et améliore sa qualité.

Le ferro-uranium est obtenu en chargeant dans un four électrique de la pechblende et du charbon, il se forme du carbure d'uranium. L'uranium n'élimine pas l'azote dans l'acier fondu mais se combine directement à l'acier.

Le ferro-aluminium contient habituellement 10 % d'aluminium et s'ajoute à l'acier fondu pour éliminer l'oxygène. Les Etats-Unis consomment, par an, environ 2 500 tonnes d'aluminium sous cette forme.

Le ferro-sodium contient environ 25 % de sodium, il est vendu à l'état de poudre. Il élimine l'oxygène dans l'acier fondu et produit un métal très propre.

Le ferro-silicium contient 21-22 % de silicium et se vend environ 200 francs la tonne. On l'obtient en chauffant au four électrique 1000 parties de fer, 400 parties de sable quartzeux et 390 parties de coke. Il agit sur l'acier comme l'aluminium.

Le cuivre-silicium se vend 3 fr. 50 le kilogramme, il contient 15 parties de silicium, on l'ajoute, soit au cuivre, soit au bronze.

L'ASPHALTE AU VÉNÉZUELA

On a commencé d'une façon sérieuse à s'occuper de l'exploitation de l'asphalte qui se trouve sur les bords du lac Maracaïbo. Pendant les six derniers mois de 1902, une compagnie américaine en a exporté environ 3 355 tonnes.

LE SILOXICON

M. E. Acheson, l'inventeur américain à qui l'on doit déjà la découverte du carborandum, vient de découvrir un nouveau composé de carbone et de silicium. Il est de structure amorphe, d'une couleur gris-verdâtre passant au jaune clair à une température de 150°. Ce composé est réfractaire au feu, insoluble dans le fer en fusion et insensible à l'action des scories basiques ou acides. C'est un produit du four électrique, obtenu par la réduction partielle des silicates au moyen de charbon. Il se forme à une température plus basse que celle nécessaire à l'obtention du carborandum. Il est très plastique et, par suite, pourra rendre de grands services en métallurgie : doublage des fours et des cornues, fabrication des moufles, etc.

PRODUCTION DES ALLIAGES DE FER
AU FOUR ELECTRIQUE

Dans les numéros de septembre, octobre et novembre de « Electroch. Ind. » Scholl passe en revue les différents procédés de Héroult, Keller, Kossi, Kerr, etc., permettant d'obtenir des alliages de fer. En Europe, 15 établissements produisent du ferro-silicium, soit par réduction de minerais de fer pauvres, soit en réduisant la silice au moyen du charbon en présence de fer, soit en employant un charbon contenant beaucoup de silice dans la préparation de carbure de calcium et ajoutant du fer ou du minerai de fer à la charge, produisant ainsi du ferrosilicium comme sous-produit. A Kanawa Falls la Wilson aluminium C° emploie du minerai de fer, du sable de rivière et du coke et produit un alliage renfermant 28 % de silicium en dépensant 3 930 kilowatts-heures par tonne. Keller, en France, prétend obtenir une tonne d'alliage à 30 % avec 3 500 kilowatts-heures en employant du fer métallique. Théoriquement, l'opération de Keller exige 2 315 289 calories par tonne, ce qui fait à peu près 2 730 K. W. heures,

tandis que l'opération de Wilson exigerait environ 3 565 K. W. heures. C'est-à-dire que Keller emploie 28 % de chaleur en plus, tandis que Wilson en dépense 66 % de trop.

MINERAIS DE TUNGSTÈNE,

DE MOLYBDÈNE, D'URANE ET DE VANADIUM AUX ETATS-UNIS

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 195.)

D'après le compte rendu annuel de la *United States Geologicol Survey* la production de minerai brut aux Etats-Unis s'est élevée en 1902 à 186,4 t. Ce nombre ne représente pas la quantité de minerai extraite, car il y avait encore à vendre 77 tonnes de l'année 1091, qu'il faut comprendre dans cette quantité. Le minerai est apporté en partie brut, en partie enrichi, avec une teneur de 60 à 65 % d'oxyde de tungstène sur le marché. En 1901, la production de 182 tonnes de minerai enrichi était évaluée 27.720 dollars. La partie principale de l'exploitation de 1902 provenait du Colorado, le reste du Connecticut. On n'a pas fait de nouvelles fouilles en 1902, toute la production provenait de vieilles mines. Le producteur le plus important des Etats-Unis est la *Great Western Exploration and Réduction Company* de Boulder Colorado.

La demande croissante de molybdène a conduit à l'ouverture de nouveaux gîtes. Les meilleurs résultats ont été obtenus à ce point de vue dans le Washington country, à Maine, où l'*American Molybdenum C°*, possède une exploitation de molybdénite, près Cooper. En laissant de côté quelques tonnes, qui ont servi de matières premières pour des recherches, la fosse de Crocon Point Mining Company of. Sattle (Wash) a fourni 12 tonnes. Avec le besoin actuel on fournira du minerai à 50-55 % au prix de 100 à 200 dollars la tonne.

La demande des métaux comme l'urane et le vanadium s'est accentuée car les alliages de fer-urane, vanadium-fer et les sels de ces métaux ont trouvé de l'emploi. Cette exploitation des minerais de vanadium et d'uranium n'était que de 301 tonnes en 1901 ; elle est montée à 3871 tonnes en 1902, valant 48125 dollars. Le minerai d'uranium, comme celui d'uranium, est pauvre ; il ne renferme que 2,5 à 5 % d'oxydes.

LE MERCURE AU TEXAS

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, 1560)

On vient de découvrir à Brewster (Texas) des gisements qui vont fournir de nouvelles quantités de mercure. Comme la production de ce métal est restée stationnaire en ces dernières années, ces gisements vont prendre probablement de l'importance.

LA BRASSERIE EN EUROPE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, 1288.)

Il y a en Europe cinq pays qui produisent plus de 10 millions d'hectolitres de bière :

Pays	Hectolitres	Brasseries
Allemagne	67 484 000	18 320
Grande-Bretagne	58 104 000	3 547
Autriche	19 326 000	1 346
Belgique	14 000 000	3 319
France	10 944 000	3 360
Russie	6 910 000	920
Suède	3 350 000	250
Danemark	2 392 000	370
Suisse	1 998 000	228
Pays-Bas	1 580 000	372
Hongrie	1 316 000	90

Les six suivants ont une production inférieure à 10 000 000, mais restant au-dessus de 1 million d'hectolitres. Voici maintenant la production de quelques pays d'encore moindre importance.

Pays	Hectolitres	Brasseries
Espagne	57 000	39
Norvège	490 000	40
Italie	475 000	78
Luxembourg	203 000	13
Grèce	89 000	11
Roumanie	70 000	18
Bulgarie	51 000	19
Turquie	18 000	3

PROHIBITION DE L'INTRODUCTION

ET DE L'EMPLOI DE LA SACCHARINE EN GRÈCE

(*Chemische Industrie*, **1904**.)

Par une loi du 28 avril de cette année l'introduction et l'emploi de la saccharine ou d'autres matières sucrantes, obtenues par des moyens techniques et ayant une teneur sucrée supérieure à celle du sucre ordinaire, sans en avoir pourtant la valeur nutritive, sont interdits pour la consommation individuelle, sauf l'emploi que peuvent en faire les pharmaciens. Celui qui se servira des substances désignées ci-dessus, soit dans la préparation des aliments, soit dans celles des boissons, sera puni d'une amende de 100 à 1 000 drachmes sans préjudice de l'application des lois sur la fraude.

Les matières, dont l'introduction est défendue, ainsi que les aliments et boissons seront saisies et détruites.

FABRICATION

DE CELLULOÏD ININFLAMMABLE

(*La Industria Chimica*, **1904**, 91.)

A une solution de celluloïd on ajoute une solution d'un sel de calcium en proportions telles que ce sel représente 10 % du poids du celluloïd.

LES HAUTS-FOURNEAUX DE FRANCE
AU 1er JANVIER 1904

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 195.)

	1er janvier 1904	1er juillet 1903	1er janvier 1902
Est	64	64	55
Nord	12	11	11
Centre, Sud, Ouest	31	30	31
Total	107	105	97

L'augmentation s'est portée presque uniquement sur l'Est. Le nombre des fours à fer puddlé a diminué, tandis que celui des fours à fer Thomas s'est accrû.

Voici les productions de quelques usines par jour :

Aciéries de Wendel	700 tonnes
Aciéries de Micheville	675 »
Aciéries de Longwy	650 »
Société de Denain et Anzin	540 »
Aciéries de la marine et d'Homécourt	525 »

LE CHARBON AU JAPON

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, 1195.)

En outre de l'or, de l'argent, du cuivre, du fer et d'autres minéraux le Japon est particulièrement riche en charbon ; cette circonstance est d'une grosse importance pour l'industrie japonaise. Alors qu'il y a 20 ans la production de charbon japonais s'élevait à 2 millions de tonnes, actuellement elle est presque de 9 millions.

Années	Production	Exportation	Consommation
1892	3 100 000	1 300 000	1 700 000
1893	3 300 000	1 500 000	1 700 000
1894	4 200 000	1 700 000	2 300 000
1895	4 700 000	1 800 000	2 600 000
1896	5 000 000	2 100 000	3 000 000
1897	5 100 000	3 100 000	4 000 000
1898	6 600 000	2 100 000	4 200 000
1899	6 700 000	2 400 000	4 900 000
1900	7 400 000	2 300 000	5 100 000
1901	8 900 000	2 900 000	6 600 000

La production et l'exportation augmentent, mais c'est surtout la consommation locale qui a pris de l'extension.

GISEMENTS D'AMIANTE EN FINLANDE

(*Chemische Industrie*, **1904**, 432.)

On a déjà fait des publications sur les gisements d'amiante en Finlande. C'est principalement dans les paroisses de Kuusjarvi et Tuusnecmi que l'on a trouvé une roche riche en amiante en de nombreux endroits. L'amiante ainsi rencontrée est souillée de minéraux divers : hornblende, olivine et pyrite magnétique.

Ce dernier minéral a une influence fâcheuse car son altérabilité, à la longue, est gênante. Toute cette amiante n'est pas d'excellente qualité ; il n'y a qu'une petite fraction qui soit assez tendre pour se laisser filer.

Cette amiante finnoise n'a pas la valeur de la belle amiante que l'on peut tresser ; on pourra probablement lui trouver un emploi comme produit de second ordre.

LA QUININE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, 1195).

D'après les rapports officiels le gouvernement de Madras a produit en 1902, 15711 livres anglaises de quinine. Au Bengale on en a retiré 11927 livres, de sorte que l'Inde en a fourni en tout 27638 livres, alors que Java en produisait, et en exportait 43750 livres.

En écorces on a exporté les quantités suivantes :

Java	14 726 000 livres
Indes	2 020 000 »
Ceylan	470 000 »
Amérique du Sud	775 000 »
Afrique	179 872 »

en tout on a donc exporté 18 107 872 livres. On peut compter, en nombre rond, que 861 800 livres ont été transformées en quinine. Ce qui conduit à évaluer la production de ce corps en 1902 à 933 200 livres.

Des vingt fabriques du monde cinq sont en France, trois en Angleterre, deux en Allemagne, deux en Italie, un en Hollande, quatre en Amérique, un à Java, un au Bengale et une à Madras.

Les marques les plus estimées sont celles d'Amsterdam et Londres.

LE REMPLACEMENT
DU BLANC DE PLOMB
PAR LE BLANC DE ZINC EN BELGIQUE

(*Chemische Industrie*, **1904**, 570.)

Le mouvement qui s'est manifesté en faveur de la substitution du blanc de zinc au blanc de plomb a eu sa répercussion en Belgique. Le *Patriote* a donné l'information suivante : « Après deux ans d'essais pratiques sur l'emploi du blanc de zinc, la Direction des chemins de fer a décidé, malgré l'invitation du ministère de l'Intérieur d'employer un substitut de la céruse, de laisser de côté le blanc de zinc et de revenir au blanc de plomb. Le blanc de zinc a été abandonné pour toutes les peintures extérieures, pour lesquelles il semble insuffisant à cause de son peu de résistance aux intempéries ; il peut rendre des services pour les travaux intérieurs. »

LES ENGRAIS ARTIFICIELS
AUX ILES CANARIES

Un rapport du consul français à Las Palmas nous apprend que la culture se développe notablement et que les matières pouvant servir d'engrais comme : les sulfates de potassium et d'ammonium, les azotates de potassium et de sodium, les superphosphates, y sont demandés.

LES SOULIERS EN CAOUTCHOUC
EN ROUMANIE

Le consul français à Jassy nous fait savoir qu'il y a un débouché pour les souliers de caoutchouc en Roumanie. Les conditions climatériques du pays obligent la plupart des gens à porter des caoutchoucs. Ce sont surtout les fabriques russes et autrichiennes qui fournissent le pays. Les produits français sont de meilleure qualité et moins chauds, mais ils n'ont pas l'élégance des produits russes.

BIBLIOGRAPHIE

Eléments de sidérologie, par Hanns baron von Juptner, professeur à l'Ecole des mines de Leoben, traduits de l'allemand par E. Poncelet et A. Delmer, ingénieurs. Paris, Ch. Béranger éditeur, 15, rue des Saints-Pères. Prix 20 francs.

Nous avons signalé déjà l'apparition de la première partie de cette ouvrage. Le second volume est consacré à l'étude des relations entre le traitement thermique et mécanique, la constitution et les propriétés des alliages de fer. Ce sujet a été divisé en trois livres. Le premier envisage l'influence du traitement thermique et mécanique sur la constitution des alliages de fer. L'auteur y décrit les phénomènes accompagnant le refroidissement et l'élévation de la température des alliages de fer, puis il examine l'influence que peuvent avoir les autres éléments, d'une part, et le travail mécanique, d'autre part.

Le livre II nous fait connaître les propriétés physiques des alliages de fer dans leurs relations avec la composition chimique, la texture morphologique et le traitement thermique et mécanique. Le livre III renferme un groupe de chapitres non moins intéressants traitant les rapports entre la constitution, le travail et les propriétés mécaniques des alliages de fer ; influence de la composition chimique et de la constitution sur la résistance à la traction, sur l'allongement à la rupture et la contraction de la section, sur l'élasticité ; influence de la grosseur du grain sur les propriétés de résistance ; dureté ; relations entre les différentes propriétés.

La sidérologie est une science qui a fait beaucoup de progrès, et l'on ne peut que féliciter l'auteur d'avoir écrit un livre où se trouvent réunis tant de documents épars et d'une si haute importance. A la deuxième partie que nous venons d'analyser rapidement fera suite une troisième partie traitant les réactions entre le métal, les scories et les autres agents. Ce dernier tome complétera l'ouvrage qui forma ainsi un tout des mieux documentés et des plus intéressants sur l'état actuel de la sidérologie.

Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen (supplément au « *Stahl und Eisen* »). *Compte rendu des progrès réalisés dans le domaine de la sidérurgie en 1902.* Rédigé par Otto Vogel sous les auspices du *Verein deutscher Eisenhüttenleute*, 3e année. Düsseldorf, 1905. — Librairie Bagel. — Prix relié 12 fr. 50.

Le compte rendu annuel de la Sidérurgie rédigé par Otto Vogel vient de paraître pour la troisième fois. Comme il a été déjà dit dans les deux précédents ouvrages, ce livre est un supplément à *Stahl und Eisen*, journal donnant un coup d'œil complet de tout ce qui intéresse le fer et l'acier. Pour se faire une idée de la conscience avec laquelle ce compte rendu annuel est rédigé, nous dirons que l'auteur n'a pas consulté moins de 134 revues techniques et scientifiques dont la plus grande moitié appartiennent à la littérature étrangère. Le nombre des extraits, qui montait à 1800 la première année, a été porté à 2000 la seconde et à 2600 dans la troisième. A côté des indications de la source originale on trouve un extrait complété souvent par des croquis. La valeur d'un pareil ouvrage est inappréciable pour les spécialistes ; dans la pratique aussi, un ouvrage de ce genre peut épargner beaucoup de recherches par la facilité qu'il donne de trouver les documents dont on a besoin.

Combien de pertes de temps, de tâtonnements n'évite-t-on pas avec un guide de ce genre. Du reste quand on a été à même de consulter un livre de ce genre, on est à même de reconnaître sa valeur et de l'apprécier.

Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, par Rudolf Schenck, privatdozent de Chimie et chef de section à l'Institut chimique de Marbourg. 1 vol in-8 de 159 pages, avec figures, prix 4 fr. 50. Leipzig, librairie de Wilhelm Engelmann.

L'expression des liquides cristallins et celle de cristaux liquides semblent en flagrante contradiction. La notion des solutions solides nous permet de nous faire une idée nette de ces désignations. La solidité n'est pas pourtant un attribut du cristal. Les métaux sous le laminoir coulent tout en restant solides. Les cristaux de camphre et de paraffine sont façonnables et modelables en quelque sorte. Il n'y a pas de limite aussi tranchée que l'on pourrait le croire à première vue.

L'auteur débute en exposant les phénomènes extérieurs que présentent les solutions cristallinées et en faisant connaître les résultats des travaux entrepris sur l'homogénéité de semblables solutions.

De là, il passe à l'étude des points de fusion dans les divers cas qui peuvent se présenter, sous l'influence de la pression et de corps étrangers. Les mesures relatives aux liquides cristallins et aux liquides isotropes font suite à ces chapitres. Il termine par l'exposition des méthodes d'observation de Lehmann à l'aide du microscope. Cette petite monographie forme une étude complète des propriétés des liquides que leurs propriétés rapprochent des solides.

Les phénomènes d'extinction et de biréfringence que l'on observe chez certains corps ne sont pas la conséquence de la présence d'émulsions ou de corps en suspension, ils dépendent d'individualités chimiques. Ce fait que les propriétés cristallines ne sont pas la propriété exclusive des solides est d'une grosse importance au point de vue physique. L'auteur s'est efforcé de la faire ressortir et de montrer que nos vues sur la nature des cristaux sont sujettes à des modifications importantes pour l'avenir de la physique moléculaire.

Guide pratique pour l'essai des médicaments chimiques, par P. Goupil et L. Broquin, pharmaciens de 1re classe. 1 vol. in-8, de 360 pages avec 28 figures : 6 fr. (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19 rue Hautefeuille, Paris.

L'*essai des médicaments* comprend à la fois l'analyse qualitative et l'analyse quantitative, la première ayant pour but de découvrir la nature de tous les éléments qui constituent un corps composé, la seconde, d'en déterminer la quantité.

Une 1re partie comprend les généralités, sur l'analyse chimique (réactifs employés et opérations usitées dans l'analyse qualitative et quantitative), les essais physiques et les procédés généraux d'analyses et de dosages.

La 2e partie, de beaucoup la plus importante, comprend l'essai de chaque médicament chimique et donne pour chacun d'eux, sous forme de tableaux et de résumés, la synonymie, la consistance, la couleur, l'odeur, la saveur, l'aspect, le point de fusion, la densité, la volatibilité, la solubilité, puis les réactions d'identité, l'essai et le dosage.

Ce guide, facile à consulter, rendra les plus grands services aux chimistes et aux pharmaciens.

PETITES NOUVELLES

La Société anonyme Lumière vient de fabriquer une poudre appelée à rendre de grands services aux photographes.

Cette poudre, dite Poudre-Eclair, est destinée à produire un éclairage intense et très rapide, dans tous les cas où l'emploi de la lumière artificielle est nécessaire, soit en plein jour, quand l'éclairage naturel est insuffisant ou défectueux, soit la nuit.

Elle présente les qualités suivantes :

1° Elle brûle avec une grande rapidité en donnant une lumière très actinique ;

2° Sa combustion est silencieuse ;

3° Elle ne dégage qu'une petite quantité de fumée, qui se dissipe rapidement ;

4° Elle ne détone pas par le choc ;

5° Les produits de sa combustion ne sont pas toxiques et n'ont ni saveur ni odeur.

Pour un objectif de bonne luminosité on emploie 1 gramme pour un portrait, 2 à 3 grammes pour un groupe de 3 à 4 personnes, 4 à 5 grammes pour un groupe plus important.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

AOUT 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

(M)ÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE
(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JUILLET 1905
DE LA
(M)ÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'AOUT 1905
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

STÉRILISATION DES EAUX POTABLES PAR L'OZONE, PROCÉDÉ DE LA SOCIÉTÉ SANUDOR (SYSTÈME DE FRISE)

Par **MM. Ogier** et **Bonjean.**

Nous allons donner la description de ce système et indiquer les résultats des expériences auxquelles nous avons procédé pendant les mois d'août, septembre et octobre 1904.

Les appareils sont installés dans l'usine municipale des eaux de la ville de Paris, à Saint-Maur. L'eau traitée est celle de la Marne; on peut employer soit l'eau de Marne brute, soit l'eau telle qu'elle sort des filtres à sable de la ville de Paris.

Une brochure explicative mentionne que les appareils peuvent traiter jusqu'à 150 mètres cubes d'eau par heure (eau filtrée); à raison de 100 litres par jour et par habitant, une semblable usine, fonctionnant nuit et jour, pourrait donc alimenter une ville de 36.000 âmes. Dans nos essais, nous n'avons pas atteint des débits aussi considérables, et le chiffre maximum d'eau traitée a été de 110 mètres cubes à l'heure. Quoi qu'il en soit, on voit qu'il ne s'agit pas ici d'une expérience de laboratoire, mais bien d'une véritable installation industrielle.

En dehors des ozoneurs et des stérilisateurs, qui constituent la partie la plus importante du système, les appareils principaux sont :

Une machine à vapeur de 45 chevaux;

Une pompe centrifuge capable d'élever par heure 150 mètres cubes d'eau à la hauteur de 15 mètres;

Deux dynamos fournissant un courant monophasé de 100 volts; une seule de ces dynamos fonctionne, l'autre sert de réserve;

Un transformateur essayé à 80.000 volts;

Deux dessiccateurs en fer, de forme rectangulaire, dans lesquels l'air à ozoniser perd son humidité en passant sur des grilles recouvertes de chlorure de calcium;

Trois compresseurs d'air (dont un servant de réserve), verticaux, à double action, pouvant donner théoriquement 157 mètres cubes d'air à l'heure.

Ozoneurs. — L'appareil producteur d'ozone est une sorte d'auge horizontale, demi-cylindrique, en laiton; elle est munie d'une enveloppe où circule un courant d'eau pour empêcher l'échauffement; l'auge est reliée à la terre et constitue l'une des électrodes. Les secondes électrodes ont la forme de demi-disques en lame de laiton de 52 millimètres de diamètre; leur circonférence est dentelée. Ces demi-disques sont placés verticalement, à des intervalles réguliers, dans l'auge demi-cylindrique; leur rayon est plus petit que celui de l'auge, de telle sorte qu'il reste un espace de 3 centimètres entre un point quelconque de leur circonférence et la surface intérieure de l'auge. Une glace horizontale ferme le demi-cylindre que constituent l'auge et les demi-disques. C'est dans cet espace que circulera l'air à ozoniser.

Chacun des demi-disques reçoit le courant par l'intermédiaire d'une résistance qui est formée d'un tube contenant un liquide de hauteur variable; il y a un tube de ce genre pour chaque électrode demi-circulaire. Ces résistances font office de régulateurs et ont pour effet d'éviter la formation de courts-circuits sous forme d'arcs ou d'étincelles (on sait que dans d'autres appareils on cherche à éliminer les arcs par divers artifices, interposition de diélectriques, ozoneurs rotatifs, etc.)

On peut faire varier le nombre des électrodes demi-circulaires : dans certaines de nos expériences, ce nombre a atteint 900. On a également mis en service des ozoneurs de même nature que les précédents, mais de plus grandes dimensions (diamètre des demi-disques, 290 millimètres).

Les ozoneurs sont installés dans une chambre obscure : les appareils étant en marche, il est facile de voir que tout l'espace entre les demi-disques et les auges est rempli d'effluves violets. C'est dans cet espace que circule l'air qui doit être ozoné. Pendant son passage, il subit un échauffement assez considérable, que l'on modère par le courant d'eau circulant autour des auges; de plus, on a installé, entre les éléments de chaque série d'auges, des réfrigérants spéciaux qui permettent d'éviter une élévation de température trop considérable. (Dans nos expériences, l'air sortait des ozoneurs à des températures variant entre 24° et 30°. D'après Rideal, la température la plus favorable pour la production de l'ozone est + 24°.)

Stérilisateurs. — Le mélange de l'eau et de l'air ozoné s'effectue dans les appareils dits « stérilisateurs », qui sont des cylindres verticaux en fonte émaillée à l'intérieur. L'eau et l'ozone y pénètrent par le bas et sortent par le haut. La hauteur totale de la colonne est de 8 mètres pour chaque stérilisateur. A l'installation de Saint-Maur, les appareils sont au nombre de trois. Les cylindres sont divisés en sections de 50 centimètres de hauteur par des cloisons horizontales en celluloïde, où sont percés de très nombreux trous de 0,7 mm. de diamètre; c'est pendant leur passage à travers ces petits orifices que l'air ozoné et l'eau se trouvent en contact intime. Des regards en verre permettent d'observer si le barbotage s'effectue régulièrement.

A la sortie des stérilisateurs, l'eau ozonée est dirigée dans un petit bassin à trois compartiments, muni d'un déversoir à nappe libre; c'est dans ce bassin que l'on peut mesurer le débit.

Des dispositions spéciales permettent de récupérer l'air encore ozoné qui sort du stérilisateur et de le renvoyer aux ozoneurs.

Filtre. — A ces appareils est annexé un filtre à grand débit, qui est fermé et fonctionne sous une pression équivalente à celle d'une colonne d'eau de 2 à 3 mètres. La matière filtrante est du silex concassé. Il y a en réalité trois filtres superposés : l'eau qui arrive par le haut tombe sur le premier étage de silex; l'excès se déverse par un tube central sur la deuxième couche, puis sur la troisième. Des dispositions faciles à imaginer permettent d'opérer le nettoyage des filtres par renversement du courant d'eau.

— Cet appareil, dont le débit est très rapide, est plutôt un dégrossisseur qu'un véritable filtre ; son utilité est réelle.

Dans chaque expérience, nous avons noté successivement :

Le nombre des éléments ozoneurs (demi-disques) mis en service ;

Les diverses mesures électriques ;

Le volume d'eau traitée par heure (1) ;

Le volume d'air ozoné mis en contact avec l'eau par heure (2) ;

La quantité d'ozone par mètre cube d'air ;

La quantité d'ozone par mètre cube d'eau.

Analyse chimique. — Les analyses chimiques comprennent : le degré hydrotimétrique, le dosage des chlorures, des nitrites, des nitrates, des sels ammoniacaux, des matières organiques (évaluées en oxygène pris au permanganate) en solution acide et en solution alcaline. A ces données, nous avons ajouté parfois le dosage de l'oxygène dissous et le degré alcalimétrique. Toutes ces mesures ont été faites par les procédés usuels, trop connus pour qu'il y ait lieu de les rappeler ici.

Examen bactériologique. — Tous les ensemencements en vue du dénombrement des germes ont été faits immédiatement et sur place, dans de larges boîtes contenant de la gélatine nutritive. Les volumes d'eau ensemencée étaient variables et ont atteint jusqu'à 3 centimètres cubes par boîte (pour l'eau ozonée). Les chiffres ci-dessous représentent les résultats moyens obtenus sur un total minimum de 10 centimètres cubes d'eau ensemencée.

Pour la recherche des germes pathogènes ou suspects, et du B. coli, nous avons opéré sur de plus grands volumes, en général 100 centimètres cubes ; l'eau était alors recueillie dans des fioles stériles bouchées à l'émeri, et les ensemencements étaient faits au laboratoire.

Voici maintenant les résultats de nos sept séries d'expériences, effectuées dans diverses conditions, tantôt avec de l'eau de Marne telle quelle, tantôt avec la même eau filtrée sur les filtres de la ville de Paris, tantôt avec l'eau filtrée sur le filtre rapide spécial annexé aux appareils.

(1) Le volume d'eau traitée a été vérifié par application de la formule connue :

$$Q = m l h \sqrt{2 gh}$$

où m représente une constante (0,42) : l, la largeur du déversoir ; h, la hauteur de l'eau lue sur un tube gradué installé verticalement dans la zone tranquille du bassin de sortie, g, l'intensité de la pesanteur.

L'évaluation du volume d'air se fait au moyen de la formule $V = v \times r \times n$. Par exemple, dans l'expérience III :

v, volume du corps de pompe = 7,068 lit. ;

r, rendement = 70 °/₀ ;

n, nombre de tours par heure = 8,400 ;

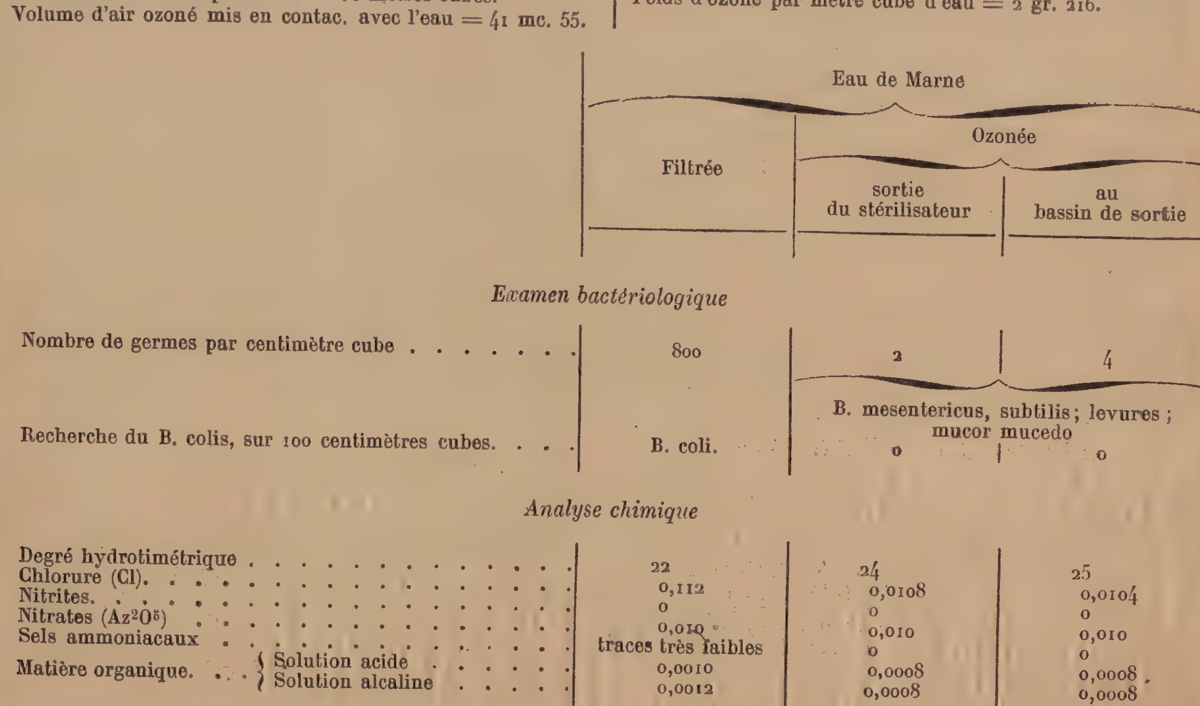
d'où V = 41,559 mc.

(2) Dans l'expérience II, on a trouvé une augmentation notable du degré hydrotimétrique après ozonisation. Cette augmentation est due très vraisemblablement à un apport de sels calcaires provenant des impuretés du silex concassé dans le filtre rapide nouvellement installé.

EXPÉRIENCE I (1er août). — EAU DE MARNE FILTRÉE SUR LES FILTRES A SABLE DE LA VILLE DE PARIS

Eléments en fonction : 450 ; mesures électriques : volts = 76 ; ampères = 63 ; volts au secondaire = 38.000.
Volume d'eau traité par heure = 30 mètres cubes.
Volume d'air ozoné mis en contac. avec l'eau = 41 mc. 55.

Poids d'ozone par mètre cube d'air = 1 gr. 6.
Volume d'air ozoné par mètre cube d'eau = 1 mc. 383.
Poids d'ozone par mètre cube d'eau = 2 gr. 216.



	Eau de Marne		
	Filtrée	Ozonée	
		sortie du stérilisateur	au bassin de sortie
Examen bactériologique			
Nombre de germes par centimètre cube	800	2	4
		B. mesentericus, subtilis ; levures ; mucor mucedo	
Recherche du B. colis, sur 100 centimètres cubes	B. coli.	0	0
Analyse chimique			
Degré hydrotimétrique	22	24	25
Chlorure (Cl)	0,112	0,0108	0,0104
Nitrites	0	0	0
Nitrates (Az^2O^5)	0,010	0,010	0,010
Sels ammoniacaux	traces très faibles	0	0
Matière organique. Solution acide	0,0010	0,0008	0,0008
Matière organique. Solution alcaline	0,0012	0,0008	0,0008

Expérience II (22 aout). — Eau de Marne non filtrée

Nombre des éléments en fonction = 430.
Volume d'eau traitée = 20 à 25 mètres cubes à l'heure.

Poids d'ozone par mètre cube d'air = 1,04 grammes.

	Eau de Marne non filtrée	Eau de Marne ozonée — sortie du stérilisateur
Examen bactériologique		
Nombre de germes par centimètre cube	850	3 à 4 B. subtilis
Recherche du B. coli sur 1 centimètre cube	B. Coli.	0
Analyse chimique		
Degré hydrotimétrique	23,5	27,5
Chlorures (Cl)	9,0085	0,0085
Nitrites	0	0
Nitrates (Az^2O^5)	0,003	0,003
Sels ammoniacaux	traces	traces très faibles
Matière organique — Solution acide	0,0010	0,0012
Matière organique — » alcaline	0,0008	0,0008

Expérience III (14 septembre). — Eau de Marne filtrée dans le filtre rapide attenant aux appareils ozoneurs.

Éléments en fonction = 450 ; mesures électriques 75 volts, 63 ampères ; environ 38.000 volts au secondaire.
Volume d'eau traitée = 20 mètres cubes à l'heure.
Volume d'air ozoné mis en contact avec l'eau = 41,55 mc. à l'heure.

Poids d'ozone par mètre cube d'air = 0,98 gr.
Volume d'air ozoné par mètre cube d'eau = 2,077.
Poids d'ozone par mètre cube d'eau = 2,035 gr.

	Eau de Marne brute — prise dans le canal d'amenée	Eau de Marne filtrée — sur le filtre rapide	Eau de Marne ozonée — sortie du stérilisateur
Examen bactériologique			
Nombre de germes par centimètre cube	2 682 (1)	250 (1)	3 B. subtilis, B. mesentericus ruber.
Recherche du B. coli sur 100 centimètres cubes	B. coli.	B. coli.	0
» » sur 1 centimètre cube	B. coli.	B. col.	0
Analyse chimique			
Degré hydrotimétrique	24	24	24
Chlorures (Cl)	0,0096	0,0096	0,0096
Degré alcalimétrique (en CO^3Ca	0,192	0,182	0,182
Oxygène dissous	0,0064	0,0071	0,0068

Expérience IV (24 septembre). — Eau de Marne non filtrée

Les appareils étaient en marche continue depuis huit jours ; le jour et l'heure des prélèvements n'ont pas été indiqués à l'avance.
Éléments en fonction : 430 ; mesures électriques = 73 volts, 62 ampères, environ 40 000 volts au secondaire.
Volume d'eau traitée = 27 mètres cubes à l'heure.

Volume d'air ozoné mis en contact avec l'eau = 41,500 mètres cubes à l'heure.
Poids d'ozone dans 1 mètre cube d'air = 0,88 gramme.
Volume d'air ozoné par mètre cube d'eau = 1,537 mètres.
Poids d'ozone par mètre cube d'eau = 1,352 grammes.
Dans la première partie de l'expérience, l'air ozoné n'était pas récupéré.

(1) Espèces relevées dans l'eau de Marne brute et filtrée : B. fluorescens liq. (prépondérant) ; B. fluorescens putridus ; microc. fervicosus, albus, aureus, lutens ; aurantiacus, citreus ; sarcines ; B. termo ; B. subtilis ; B. acrophilus ; B. mesentericus ; B. coli (abondant) ; levures rose et blanche ; leptothrix ; penicilium glaucum, asperg. flavus ; asperg. niger.

	Eau de Marne brute, prise dans le canal d'amenée	Eau de Marne brute, avant le stérilisateur	Eau de Marne ozonée, sortie du stérilisateur
Examen bactériologique			
PREMIÈRE PARTIE			
Nombre de germes par centimètre cube	3150	3732	7 Levure rose, mucor mucedo, mucor racemosus, leptothrix, B. subt., B. megatherium, B. mesentericus.
Recherche du B. coli sur 100 centimètres cubes	B. coli	B. coli	0
» » 1 » »	B. coli	B. coli	0

DEUXIÈME PARTIE

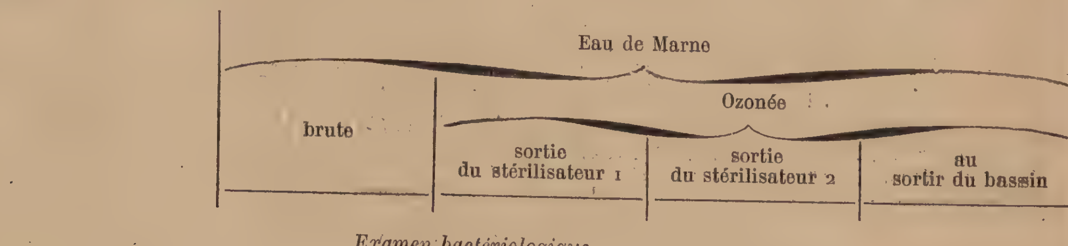
On récupère l'air ozoné ; les autres données sont les mêmes. | Poids d'ozone par mètre cube d'air = 1,33 grammes. Poids d'ozone par mètre cube d'eau = 2,04.

	brute, prise dans le canal d'amenée	brute, avant le stérilisateur	ozonée, sortie du stérilisateur
Nombre de germes par centimètre cube	—	—	3 B. mesentericus, B. megaterium, levure blanche.
Recherche du B. coli sur 100 centimètres cubes	—	—	0
» » 1 » »	—	—	0
Analyse chimique			
Degré hydrotimétrique	27	27	27
Chlorures (Cl)	0,0095	0,009	0,0095
Nitrites	0	0	très inf. faibles
Nitrates	0,004	0,004	0,004
Sels ammoniacaux	0	0	0
Matière organique, solution acide	0,0016	0,0019	0,0010
Matière organique, solution alcaline	0,0016	0,0016	0,0010
Titre alcalimétrique	0,210	0,210	0,210
Oxygène dissous	0,0054	0,0055	0,0059

EXPÉRIENCE V (30 septembre). — EAU DE MARNE BRUTE

Éléments en fonction : 900 + 2 appareils à grands disques de 20 éléments ; mesures électriques = 97 volts.
Volume d'eau traitée = 80 mètres cubes à l'heure et 110 mètres cubes à l'heure.
Volume d'air ozoné mis en contact avec l'eau = 83 mètres cubes à l'heure.

Poids d'ozone par mètre cube d'air = 2 grammes.
Volume d'air ozoné par mètre cube d'eau = 1,003 mètre cube
Poids d'ozone par mètre cube d'eau = 1 gramme.
Il y a deux stérilisateurs, qui fonctionnent séparément.



	Eau de Marne brute	Eau de Marne ozonée, sortie du stérilisateur 1	Eau de Marne ozonée, sortie du stérilisateur 2	Eau de Marne ozonée, au sortir du bassin
Examen bactériologique				
PREMIÈRE PARTIE (débit 80 mètres cubes)				
Nombre de germes par cent. cube	2,886	2	91 (1)	67 (1)
		B subtilis, B. mesentericus ruber	Espèces analogues à celles de l'eau non traitée	Espèces analogues à celles de l'eau non traitée
Recherche du B. coli	B. coli	0	B. coli	B. coli

(1) Il a été constaté que les plateaux perforés du second stérilisateur étaient fendus. L'eau pouvait passer sans subir le contact intime de l'air ozoné ; ce qui explique les résultats médiocres de cette expérience, en ce qui concerne le second stérilisateur et le bassin de sortie.

DEUXIÈME PARTIE

Le débit de l'eau est élevé » 110 mètres cubes à l'heure.
Le volume d'air ozoné est le même (83 mètres cubes).

Poids d'ozone par mètre cube d'pir = 0,835 gramme.
Poids d'ozone par mètre cube d'eau = 0,693 gramme.

Nombre de germes par cent. cube	2,886	45	595 (1)	384 (1)
		(Espèces variées analogues à celles de l'eau non traitée		
Recherche du B. coli	B. coli	0	B. fluorescens liquef. B. coli (1)	B. fluorescens liquef. B. coli (1)

	Eau de Marne		
	brute	Ozonée	
		80 mètres cubes	110 mètres cubes
Analyse chimique			
Degré hydrotimétrique	20	29	29
Chlorure (Cl)	0,012	0,0115	—
Degré alcalimétrique	0,21	0,21	0,21
Sels ammoniacaux	0	0	0
Nitrites	0	0	0
Nitrates	0,010	0,010	0,010
Matière organique { solution acide	0,0016	0,0016	0,0016
Matière organique { » alcaline	0.0016	0,0012	0,0012

(*A suivre*).

(1) Même observation que ci-dessus au sujet de la rupture des plateaux du second stérilisateur.

L'INDUSTRIE CÉRAMIQUE
AUX ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

(*La Industria Quimica*, **1904**, 91.)

L'industrie céramique, dans la dernière moitié du siècle passé, a eu une expansion croissante, comme le montre le tableau suivant :

Années	Nombre de fabriques	Capital en dollars	Personnel	Salaires en dollars	Production en dollars
1850	2 121	5 217 231	19 801	4 890 422	8 189 369
1860	2 240	9 707 052	24 569	5 224 859	13 987 828
1870	3 959	26 776 011	50 167	13 332 547	36 368 151
1880	6 883	35 039 939	76 576	17 044 259	41 810 920
1890	6 535	108 705 670	129 447	42 083 332	89 827 785
1899	6 423	143 058 323	110 896	44 611 265	95 533 862

Ces chiffres ne comprennent pas les petites installations inférieures à 500 dollars.

Les Etats de l'Ohio et de Pennsylvanie, en 1899, avaient la première place par rapport à l'importance de leur production qui était de 17,3 et 14,7 % de la production totale.

La fabrication de la terre cuite et des produits réfractaires a varié peu de 1890 à 1899 ; elle peut être estimée à 78 364 447 et 77 488 493 dollars. La valeur de la céramique fabriquée (faïence et porcelaine) était, en 1899, de 17 197 415 dollars et, en 1890, de 12 339 392 dollars.

L'importation qui, en 1895, était de 10 445 795 dollars n'était plus, en 1899, que de 8 041 631 dollars ; l'exportation, en échange, passait dans la même époque de 262 758 à 803 890.

L'AVENIR DE L'EXPORTATION
DU MINERAI DE FER DE SUÈDE ET DE NORVÈGE

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 727.)

Le Prof. J.-H.-L. Vogt, de Christiania, s'est exprimé dans les termes suivants, en traitant la question de l'avenir de l'exportation du minerai de fer de Suède et de Norvège dans le journal *Affärsvälden*, du 20 mai : les plus importants gisements pour l'exportation suédoise sont maintenant à Grängesberg, avec une expédition annuelle de 550 000 à 600 000 tonnes, plus loin à Gallivara, on produit environ 1 000 000 de tonnes et à Kiiruna-Luossavara, 1 200 000 tonnes. L'apport total de ces trois mines se compose de minerais pour le procédé Thomas que l'on envoie à l'étranger. En Norvège, il y a bien des gisements mais ils sont moins riches ; on en rencontre à Dunderland (près du cercle polaire) et à Sud-Varanger. On a commencé l'exploitation à la rivière de Dunderland et on s'attend à pouvoir fournir pour 1905 et 1906 près de 750 000 tonnes. Les gisements actuels sont entre les mains d'un groupe puissant de capitalistes anglais, qui enrichit le minerai contenant de 38 à 40 % de fer jusqu'à 67 et 68 %, en utilisant le procédé de préparation magnétique d'Edison. La teneur en phosphore monte en même temps à 0,025 % ; les usines anglaises et écossaises peuvent travailler le minerai dans ces conditions.

Cette exportation scandinave a subi des modifications dans ces dernières années. En 1889, elle était de 1 200 000 tonnes ; en 1901 et 1902 elle montait à 1 750 000 tonnes. L'augmentation, en 1903, fut très

minerai de Kiirunafeld. L'exportation par Narvik seul atteignit bientôt 1,5 à 2 millions de tonnes et l'on peut maintenant estimer que le Dunderland va apporter pour 1905 ou 1906 jusqu'à 3,5 millions de tonnes et plus tard au moins 4 millions de tonnes de minerai de provenance scandinave seront exportés.

L'importance de ces gisements pour l'industrie européenne ne doit pas nous échapper si on fait la comparaison avec les minerais d'Espagne. Ce pays commandait le marché encore récemment. Il y a peu de temps chaque année voyait sortir d'Espagne 7 500 000 à 8 000 000 de tonnes à 50 % de fer. Comme le minerai scandinave fournit 63 % de fer en moyenne, les 3 millions de tonnes de Scandinavie remplaceront 4 millions de tonnes de minerai espagnol et dans un ou deux ans, l'exportation scandinave fera la moitié de la consommation espagnole. Si, comme tout le fait prévoir, les gisements sont importants et répandus, le Nord atteindra, au point de vue de l'industrie du fer, une importance égale à celle du Sud de l'Europe.

LE CHARBON ET LE FER
EN BOSNIE ET HERZÉGOVINE

(*Stahl und Eisen*, **1940**, 728.)

D'après les données officielles, on a exploité en Bosnie et Herzégovine, en 1903, 114 059 tonnes de minerai de fer, 147 tonnes de fer chromé, 4538 tonnes de manganèse. Les forges ont produit 39 833 tonnes de fer, 1 944 tonnes de fonte, 16 627 tonnes de fer laminé et 17 678 tonnes de fer Martin. L'exploitation des mines a occupé 339 ouvriers, les usines 862 et les mines de houilles 1 682. C'est à Vares que se trouve le seul district important. Ce district a extrait 113 380 tonnes de minerai dont 68 804 ont été traitées dans les hauts-fourneaux de l'endroit et 40 000 envoyées viâ Bosnbrod et Metkovich. Le nombre des mineurs était de 286. Dans deux hauts fourneaux, on a obtenu 39 716 tonnes de fer brut. Les fonderies ont donné 1 944 tonnes de produits.

MINERAI D'ÉTAIN A MADAGASCAR

(*Bulletin of the imperial Institute*, III, **1905**, p. 41.)

Ce minerai a été envoyé à l'Imperial Institute par M. T.-P. Porter, consul d'Angleterre à Antananarive avec prière de l'analyser et de déterminer sa valeur commerciale.

Ce minerai fut examiné par la Section technique et scientifique qui reconnut que c'était un bloc massif de cassitérite. Analysé, on obtint les résultats suivants :

Oxyde stannique SnO^2.	97,98 %	équivalent à 77,5 % d'étain métallique.
Oxyde ferrique Fe^2O^3 .	0,15 »	
Chaux CaO	0,20 »	
Résidu insoluble, principalement oxydes niobique et tantalique .	1,55 »	

Ce spécimen est donc un excellent minerai d'étain puisqu'il contient 77,5 % d'étain métallique alors que les meilleurs minerais actuellement exploités ne donnent que 59 à 72 % d'étain. Mais il ne faut pas espérer qu'une fois exploité sur une grande échelle on continue à obtenir un rendement aussi fort. Le spécimen envoyé de Madagascar est exempt de fer et d'autres impuretés et donnerait un métal relativement pur à la première fusion.

Du minerai de même qualité que ce spécimen vaudrait probablement environ 90 £ (2 250 francs) la tonne dans les centres usiniers habituels à cette époque-ci où l'étain en lingot vaut 135 £ (3 375 francs).

LES INDUSTRIES DU FER
ET DE L'ACIER DANS LE DISTRICT DU NIAGARA

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 537.)

C'est de 1889 que date le développement des forges aux environs de Buffalo et du Niagara. La raison sociale *Rogers, Brown et C°*, créa, à ce moment, le four le plus ancien, à Tonawanda, et fonda la *Tonowanda Iron et Steel Company*. Après reconstruction du vieux four bâti en 1874, l'importance de l'entreprise s'accrût au point de nécessiter un second four. En 1892, la *Buffalo Furnace Company* achetait le four soufflant de l'ancienne *Iron et Steel Company* et bâtissait une nouvelle usine à laquelle on ajouta un haut-fourneau au charbon de bois. En 1899, la *Lackawanna Steel Company* se fondait. Celle-ci s'étendait sur un terrain de plusieurs milliers d'acres à Stony-Point qui se trouvait occuper 4,8 km. le long de la côte du lac Erié. Les hauts-fourneaux installés à cet endroit étaient au nombre de six ; l'usine poisédait, de plus, des facilités pour le débarquement et l'embarquement. Les deux fours de la *Buffalo et Susquehanna Iron Company* furent rapidement installés également au port de Süd-Buffalo, tout près de l'usine précédente. On semble admettre maintenant que la production annuelle pourra croître d'une manière importante. Nulle en 1888, elle atteignait 250 000 tonnes en 1898 et a dû dépasser 1 500 000 tonnes en 1904.

COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS
DE LA POIX MINÉRALE DU DISTRICT DE IJEBN (LAGOS)

(*Bulletin of the Imperial Institute*, III, **1905**, p. 39.)

Cet échantillon a été reçu, en février 1904, à l'Institute, accompagné d'une lettre du secrétaire colonial déclarant qu'on l'avait obtenu sur le territoire d'Ijebn ; elle demandait, en outre, son importance commerciale si elle en avait, et sa composition chimique.

Description de l'échantillon

Le spécimen consistait en une poix plutôt molle, adhérente, qui fondait complètement à 65°. Cette matière contenait des bouts de bois sec et des feuilles distribuées dans la masse ainsi que de petits amas de matière terreuse. Ces dernières impuretés examinées au microscope furent reconnues comme des grains de quartz transparent, implantés dans un mélange de matières organiques décomposées. La poix brute avait une odeur désagréable rappelant celle du guano.

Examen chimique

Cette poix analysée donna comme composition :

Pétroléine (matière soluble dans l'acétone.	39,13 %
Asphaltine (matière soluble dans le chloroforme mais non dans l'acétone) . . .	19,67 »
Matière organique non bitumeuse et non combinée (par différence	6,75 »
Cendres	32,83 »
Eau	1,62 »

On a trouvé pour la composition des cendres :

Silice SiO^2	89,49 %
Alumine Al^2O^3	7,39 »
Oxyde ferrique Fe^2O^3	1,50 »
Chaux CaO	1,08 »
Magnésie MgO	0,22 »

On essaya de séparer la matière terreuse par le procédé habituellement employé pour purifier la poix brute, qui consiste à maintenir la matière à l'état de fusion pendant trois jours pour que les impuretés puissent se déposer. Au refroidissement on obtint un gâteau de poix, presque également séparé en deux couches, la supérieure contenant seulement des traces de sable, et l'inférieure présentant un aspect terne et friable.

En même temps l'odeur désagréable avait complètement disparu. Les cendres dans la portion supérieure purifiée ne se montaient qu'à 6,99 %, donnant une réduction d'environ 26 %, et consistant en une poudre brune contenant très peu de gravier.

Cette méthode de purification serait probablement encore plus effective, employée sur une grande échelle. On fit des expériences pour voir si on pourrait employer efficacement cette poix pour l'obtention d'asphalte pour pavage. On fit un mélange intime de poix brute et de calcaire en poudre, on le chauffa près de son point de fusion et on le comprima jusqu'à ce qu'il fût refroidi. On s'aperçut qu'un mélange de 1 partie de poix pour 8 de calcaire donnait un produit dur tout à fait acceptable pour le but proposé.

Un expert industriel, à qui la poix fut soumise, déclara qu'elle était bonne pour les usages électriques et pour le pavage des rues.

Il fut suggéré toutefois que, dans le but d'éviter des frais de transport, on sépara sur place les matières étrangères et d'envoyer seulement la poix purifiée. Cette dernière atteindrait en Angleterre un prix de 4 £ à 4 £ 10 schillings la tonne (100 à 112,50 fr. la tonne).

Ces résultats montrent que cette poix du Lagos convenablement préparée possédera une certaine valeur commerciale. Il reste maintenant à se rendre compte si le prix indiqué plus haut pour le produit purifié laissera des bénéfices après les frais d'extraction, de préparation, de transport et de vente. L'Institut Impérial sera heureux de fournir toute indication nouvelle qui pourrait être demandée à ce sujet.

LE CARBURE DE CALCIUM
AU VENEZUELA

(*Chemische Industrie*, **1904**, 209.)

L'emploi du carbure a pris beaucoup d'importance au Venezuela, particulièrement à Caracas et dans les environs, malgré le tarif douanier élevé qui rendait difficile l'importation jusqu'à il y a encore peu de temps. L'usage pourrait encore augmenter malgré un accroissement de droit sur le carbure destiné à la préparation de l'acétylène. Les gazomètres sont faits en Italie et aux Etats-Unis ; les lampes proviennent d'Allemagne ou des Etats-Unis.

LES SOURCES DE NAPHTE
AU TURKESTAN

(*Chemische Industrie*, **1904**, 209.)

A la fin de 1903, on a commencé, dans le district de Namagansk, sur le territoire domanial de Maili-Sai, à forer à une profondeur de 28,5 pieds, ce qui a donné 20 000 pieds par jour. Ceci montre la présence de riches gisements de naphte au Turkestan, particulièrement sur la route de l'Asie centrale. Ceci a son importance pour les cotonneries. D'autres sondages vont être entrepris. Le terrain a été morcelé en parcelles et exploité par des particuliers.

BIBLIOGRAPHIE

L'économie dans la chaufferie, in-8° de 120 pages et 40 figures. Prix 2,50 fr. Vve Ch. Dunod, Editeur, Paris.

Cette question de la force motrice et des chaudières est considérée de façon tout à fait sommaire, et trop souvent incomplète, dans les traités spéciaux qui sont avant tout techniques ; ce nouveau volume, lui, est avant tout *économique* et il s'adresse *à l'industriel* qui se l'assimilera facilement et pourra, grâce à lui, diminuer ses frais en charbon.

Toutes les questions relatives aux combustibles, essais, choix, emmagasinage, celles du choix d'un type de chaudière économique, sont traitées clairement dans cet ouvrage, ainsi que les questions connexes :

épuration des eaux, économiseurs, surchauffeurs, compteurs, etc.

Fabrication et raffinage des huiles végétales. *Manuel à l'usage des fabricants, raffineurs, courtiers et négociants en huiles*, par J. Fritsch, ingénieur-chimiste, 1 vol. in-8 br. avec 83 figures dans le texte, 1905, 12 francs. Le même ouvrage, relié percaline 13,50 fr. Librairie générale et industrielle H. Desforges, 39, Quai des Grands-Augustins, Paris (VIe).

C'est Chevreul qui a jeté les bases scientifiques de l'industrie des corps gras, en établissant la constitution chimique de ces corps. Ses travaux furent le point de départ d'une série de recherches, d'inventions et de découvertes qui jetèrent un vif éclat sur la première moitié du dernier siècle.

A cette énorme production d'idées nouvelles et de procédés nouveaux devait naturellement succéder une période de tassement, de repos relatif. Comme le dit si bien le Dr Lewkowitsch, il fallait à la science, aussi bien qu'à l'industrie, un certain temps pour digérer les problèmes très complexes qui se présentaient à elles. Aussi, les années qui suivirent furent uniquement consacrées à l'application des découvertes et au perfectionnement des détails, tant dans les usines que dans le calme des laboratoires de chimie. Comme dans toutes les industries anciennes, les praticiens avaient précédé les hommes de science ; la théorie ne devait suivre que lentement la pratique pour expliquer les découvertes de l'inventeur.

Cet heureux concours de la pratique et de la théorie a été fécond en résultats ; il a contribué puissamment à consolider la base sur laquelle s'était édifié le progrès industriel. L'industrie des corps gras est arrivée à un tel degré de développement qu'elle se place au même rang que les diverses industries chimiques qui, pendant les cinquante dernières années, ont jailli du laboratoire avec la prodigieuse vitalité qu'on leur connaît.

Sous le rapport de son développement commercial, l'industrie des corps gras est certainement une des plus puissantes. Une évaluation qui n'a rien d'exagéré montre que les échanges en ces matières s'élèvent en France à près d'un milliard par an. On peut juger par là de l'énormité des capitaux engagés dans cette industrie éminemment française.

Actuellement, on constate une recrudescence d'activité dans le domaine des corps gras. Ce *Manuel* arrive donc à son heure. On y trouve condensées les nombreuses études publiées depuis quelques années, tant en France qu'à l'Etranger, dans les périodiques. Il rendra service à tous ceux qui s'occupent des corps gras à un titre quelconque. La première partie est consacrée à la fabrication et au raffinage des huiles. La seconde partie est consacrée à l'analyse des huiles d'olives comestibles et industrielles. On y trouve la méthode officielle élaborée par MM. A. Müntz, Ch. Durand et E. Milllau. Une table des matières par ordre alphabétique termine cet ouvrage de 581 pages, d'un format commode et que l'on consultera avantageusement.

PETITES NOUVELLES

Société des coloristes et teinturiers.

Président : Sir Thomas Wardle

PRIX POUR LA SOLUTION DE PROBLÈMES TECHNIQUES

Le Conseil de la Société a la satisfaction d'annoncer qu'on a mis à sa disposition des sommes à distribuer sous forme de prix pour la solution de problèmes techniques. Nous espérons que les prix offerts maintenant au concours formeront un noyau pour une série de récompenses qui stimuleront les recherches et feront progresser la teinture et les industries qui s'y rattachent. Le Conseil demande le concours des membres et des autres personnes dans le but de développer cette combinaison, et sera heureux de recevoir l'offre d'autres prix et d'autres problèmes.

LISTES DES PROBLÈMES ET DES PRIX

1. Prix de 20 £ (500 francs) pour un tableau rationnel des réactions, des colorants sur la fibre et pour une méthode complète permettant leur reconnaissance sur les tissus teints.

La méthode devra comprendre les principales matières colorantes teignant une à une les principaux tissus pour lesquels elles sont fabriquées. Les candidats peuvent choisir la méthode de classification qu'ils voudront, mais on leur conseille de n'employer qu'un ou deux réactifs pour la séparation des groupes, les autres réactifs étant employés ensuite pour distinguer les couleurs individuelles dans chaque groupe.

2. Un prix de 10 £ (250 francs) pour une méthode convenable permettant de distinguer les cotons mercerisés et non mercerisés de diverses qualités et pour l'estimation du degré de mercerisation sans s'occuper du lustre.

3. Un prix de 20 £ (500 francs) pour une étude complète des causes du rétrécissement du coton teint avec les noirs sulfurés et des meilleurs moyens d'empêcher ce rétrécissement.

4. Un prix de 20 £ (500 francs) pour un étalonnage convenable de la force et de l'élasticité des cotons filés de diverses qualités et des cotons tressés écrus ou blanchis.

5. Un prix de 20 £ (500 francs) pour une étude complète du degré moyen de rétrécissement occasionné dans le coton filé de diverses qualités.

(*a*) Par la teinture au moyen des couleurs acides ;
(*b*) Par la teinture avec les noirs d'aniline ;
(*c*) Par divers autres procédés de teinture ;

6. Dans le but d'obtenir des étalons pour le commerce.

Règles du concours et conditions à remplir par le candidat.

(1) Le concours est ouvert à tout le monde sans distinction de nationalité.

(2) On acceptera les compositions écrites en français, en anglais et en allemand.

(3) Un comité de trois à cinq juges sera désigné par le Conseil pour chaque problème. Aucune personne ayant eu à s'occuper de près ou de loin d'une des copies, n'acceptera d'être du jury pour ce problème. Les noms des membres du jury seront publiés, aussitôt nommés, dans le *Journal de la Société*.

(4) Les donateurs d'un prix particulier auront le droit de nommer un des membres du jury pour ce prix. Cette nomination sera soumise à l'approbation du Conseil. Dans le cas où le donateur exercerait ce droit, le nombre des membres nommés par le conseil, en vertu de l'article 3, serait de 2 ou 4 respectivement.

(5) Tous les modèles, dessins, compositions, etc., qui sont envoyés doivent être marqués par une devise et porter le numéro du problème. Ils doivent être envoyés franco de port au secrétaire de la Société avant le 31 décembre 1905, accompagnés d'une enveloppe cachetée portant la même devise et contenant le nom et l'adresse du candidat. Le jury a le droit d'ouvrir les enveloppes dans le cas où il jugerait utile d'obtenir un supplément de détails de la part du candidat.

Cette règle n'est pas applicable dans le cas où il y a nécessité pour le candidat de faire des démonstrations pratiques, de faire fonctionner des appareils. Dans ce cas le candidat n'est pas obligé de garder l'anonymat. En cas de nécessité, le jury ira examiner sur place le fonctionnement de la nouvelle machine ou du nouveau procédé ayant trait à la composition du candidat.

(6) Chaque candidat, par le fait même qu'il concourt, se remet entièrement à la décision du jury et l'accepte sans appel.

(7) Si une question n'a été que partiellement résolue, on peut accorder au candidat une partie du prix.

(8) Si plusieurs candidats ont résolu la question d'une façon satisfaisante, le prix peut être partagé entre eux en parties égales ou inégales suivant la valeur respective attribuée à chaque travail par le jury dont la décision est irrévocable.

(9) Chaque candidat a le droit de faire breveter son invention ou son procédé mais la Société se réserve le droit de publier tout ou partie du travail qui lui a été soumis. Suivant les lois en usages dans la plupart des pays, aucune découverte qui a été publiée ne peut être brevetée après la date de la publication. En conséquence, les candidats désirant faire breveter leurs inventions feront bien de le faire avant de soumettre leur travail à la Société, cette dernière déclinant toute responsabilité à ce sujet. Au cas où un prix a été accordé à un candidat pour son invention par la Société avant qu'il ne l'ait fait breveter, il peut dans ce cas demander à la Société de retarder la publication de son travail pendant un délai qui ne peut dépasser six mois.

(10) La Société fera son possible pour renvoyer à leurs auteurs les compositions non primées. Mais elle ne prend aucun engagement à cet égard et n'accepte aucune responsabilité.

L'Hon. Secrétaire de la Société sera heureux de correspondre avec quiconque désirera introduire d'autres questions dans la liste ci-dessus.

Ernest T. Holdsworth, Hon. Secretary.

Adresse : Westholme, Great Horton.
Bradford.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Dr ès sciences, ayant pratiqué dans Usines et Laboratoires, cherche situation.
Ecrire P. C. Bureau du Journal.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 40 ans, marié et père de famille, s'étant occupé d'industries diverses, telles que : Phosphates, Couleurs, Terres rares, Explosifs, etc., rompu au fonctionnement général des Usines, longtemps sous-directeur dans Société importante, demande situation d'Avenir ou Direction.
Possède les meilleures références.
S'adresser : Bureau du Journal : Initiales L. A. B. 331.

CHIMISTE DIPLOMÉ, 25 ans, 4 ans de pratique industrielle, cherche situation en France et à l'Etranger.
S'adresser au Bureau du Journal, aux initiales S. S. S.

UN CHIMISTE ayant fait son doctorat à Rome et connaissant particulièrement la chimie agricole et celle des essences, cherche une place.
S'adresser à M. Ernest PLATE, à Bari (Italie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur et Chef de Fabrications et de Laboratoire dans plusieurs branches de la Grosse Industrie Chimique, Acide Sulfurique, Nitrique, Sulfates Métalliques, Engrais Chimiques, Savonnerie, Distillation du Bois et Dérivés, Résines, Térébenthines et traitement de ses sous-produits, etc., etc., très au courant des installations d'Usines et application électrique, force lumière électro-métallurgie. Cherche situation analogue.
A. S. V., 63, Bureau du Journal.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 47 ans, 24 ans de pratique comme Chimiste et Directeur d'Usines, Lauréat de la Société Industrielle de Rouen, Médailles d'Or, Rouen-Bruxelles. Paris, E. U. de 1900. Produits pharmaceutiques. Petits produits chimiques. Couleurs minérales et végétales, etc., désire situation analogue ou Chimiste-Conseil.
Ecrire : Bureau du Journal, S. G. H. B.

CHIMISTE, Docteur ès sciences, 37 ans, ayant longue pratique de l'industrie, connaissant l'allemand et l'anglais, désire situation en France.
S'adresser au Bureau du Journal. A. Z.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1905

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1905

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

LA FABRICATION DES CYANURES

(*The Pharmaceutical Journal*, **1904**, p. 38.)

Actuellement la fabrication des cyanures est basée sur des données théoriques, mais de grands progrès ont été faits, au point de vue industriel, dans les divers procédés. On peut dire que leur production se réduit à trois systèmes, à partir :

1° Des prussiates.

2° De l'ammoniaque, du carbone et d'un alcali ou d'un sel alcalin.

3° Des sulfocyanures.

Le prussiate, ainsi qu'il a été montré, n'est plus fait avec de la corne, mais avec le cyanogène contenu dans le gaz du charbon. Butterfield (*Gas Manufacture and Assay of By-Products*, p. 79) estime que les composés gazeux du cyanogène, au sortir des condenseurs, en admettant que le gaz fabriqué provienne du charbon de Durham chauffé à une température modérée, se montent de 50 à 100 grains par 1 000 pieds cubes, ce qui correspond à de 500 à 1 000 grains par tonne de charbon distillé ou environ 1 ou 2 onces par tonne. W. Feld déclare (*Journal of gas lighting*, **1903**, p. 479) que le gaz du charbon, après avoir traversé les extracteurs de goudron, mais avant la condensation de l'ammoniaque, contient une moyenne de cyanogène, sous forme d'acide cyanhydrique, égale à 48,61. de charbon carbonisé ou à 117 livres de cyanure de potassium. Donc six millions de tonnes de charbons distillés par an devraient donner théoriquement 10 000 tonnes de cyanure de potassium ; ce qui, ainsi que nous l'avons dit plus haut, est supérieur à la consommation totale.

A l'heure actuelle on peut considérer que les gaz de la houille fournissent 50 % des cyanures du commerce. Pendant de nombreuses années, antérieurement aux méthodes employées maintenant, le prussiate de potasse était obtenu en partant d'un résidu d'oxyde de fer qui avait été employé pour débarrasser le gaz d'éclairage de l'hydrogène sulfuré. Comme on ne tentait pas de récupérer le cyanogène à un moment quelconque de la fabrication, on remarqua qu'il s'accumulait surtout dans les épurateurs à oxydes et son extraction constitua pendant des années une source de profits considérables. Ce procédé est encore employé, mais il cède rapidement la place à d'autres procédés. En laissant de côté l'économie réalisée par les nouveaux procédés, on a remarqué que la formation de ferrocyanures dans les purificateurs à oxydes diminue l'efficacité de l'oxyde comme absorbant de l'hydrogène sulfuré. En outre, il diminue la valeur du soufre contenu dans l'oxyde ayant servi quand on emploie ce dernier à la fabrication de l'acide sulfurique, ce qui est le cas général.

L'extraction du prussiate de l'oxyde ayant servi est due surtout à S. H. Johnson de Strafford, qui, associé à O'Neill et à d'autres, organisa la *Gas Purification C°*. L'extraction du cyanogène du gaz d'éclairage a été bien indiquée par Knublauch en 1888 et antérieurement d'une manière moins approfondie par Wilm. Fonlis de Glasgow, Wilton de Beckton et Bueb, en Allemagne, ont travaillé dans ce sens et maintenant l'extraction du cyanogène du gaz de la houille sous forme de bleu de Prusse se fait sur une large échelle. Les usines des environs de Londres en fournissent environ 2 000 tonnes par an.

Le succès de l'extraction du cyanogène du gaz de la houille conduisit Bueb à chercher dans une autre direction. Il découvrit qu'en chauffant les vinasses de betteraves on obtenait un gaz bien plus riche en ammoniaque et en acide cyanhydrique que le gaz de houille. On en a fait commercialement par ce procédé mais les frais sont trop élevés.

De nombreux essais ont été faits pour obtenir une synthèse directe du cyanure par de l'ammoniaque, du charbon et un alcali. Mais ici encore les frais et le rendement ont empêché de continuer. En 1890, Beilby a obtenu un certain succès avec son procédé employé par la *Cassel Gold Extracting C°* de Glasgow. On doit dire à l'honneur de cette compagnie qu'elle fut une des premières à employer la cyanuration des résidus aurifères et a fabriquer des cyanures concentrés. En 1899, on estimait qu'une bonne moitié du cyanure employé en Europe était fourni par le procédé Beilby. Cette méthode est basée sur la décomposition du gaz ammoniac en présence de charbon et de carbonate de potasse. Le procédé Beilby est le premier procédé permettant d'obtenir du cyanure sans passer par le prussiate. Le point essentiel de la méthode semble être le choix de la température convenable et le rapport du charbon à l'alcali. On dit que Beilby s'arrange de façon à n'avoir qu'un léger excès de charbon à la fin de l'opération, le mélange, quand la chauffe est à point, étant fluide. Le produit fondu final est filtré et peut alors, s'il est assez concentré, être coulé dans des moules. On déclare que le procédé évite la lixiviation et qu'on abaisse le point de fusion du mélange en y ajoutant du cyanure déjà formé.

Le procédé de Siebermann employé à Stassfurt est analogue et basé sur des procédés semblables, mais avec une grande différence dans le rapport du charbon à l'alcali ; le charbon y est en grand excès. Il paraît que le mélange reste infusible pendant toute la chauffe et on en retire le cyanure en reprenant par l'eau.

La méthode inaugurée par Gelis et améliorée par Günsbourg et Tcherniac a déjà été décrite et a attiré l'attention de nombreux chercheurs. Dans la production des sulfocyanures par synthèse, la difficulté au point de vue industriel est de se débarrasser de l'hydrogène sulfuré. En 1892, Hood et Gordon Salamon ont pris un brevet pour l'emploi des boues du procédé Weldon, séchées et débarrassées du chlorure de calcium, donnant pour résultat ce qu'on désigne par « manganite de manganèse et de calcium ». Ce procédé fut suivi, en 1895, dans un brevet de Crowther et Rossiter où on obtenait le même résultat par application du procédé de récupération du soufre Chance-Claus. Ce dernier procédé fut employé par les usines de la *British Cyanid C°* et on fabriquait les cyanures

et les prussiates par les sulfocyanures ainsi obtenus. La transformation en cyanure était effectuée par la méthode de Playfair, brevetée en 1892, qui consistait à traiter le sulfocyanure par du fer très divisé, ce qui donnait du prussiate qu'on faisait recristalliser et un résidu de sulfure de fer de l'alcali.

En 1894, une méthode perfectionnée pour la production des sulfocyanures fut brevetée par Brock et Raschen. Ce dernier, en 1895, inventa une curieuse et ingénieuse méthode pour transformer le sulfocyanure en cyanure. Ce procédé est encore employé par la *United Alkali C°*. Elle consiste à oxyder le sulfocyanure alcalin, soit par l'acide nitrique, soit par un mélange de nitre et d'acide sulfurique ; le soufre se convertit en acide sulfurique et pratiquement tout le cyanogène qui se trouve dans le sulfocyanure est mis en liberté à l'état de gaz cyanhydrique. Il se dégage donc de l'acide cyanhydrique et de l'oxyde nitrique ; on fait passer dans une solution alcaline où le cyanogène reste sous forme de cyanure. L'oxyde nitrique passe dans des appareils récupérateurs où il s'oxyde, il est recueilli à l'état d'acide nitrique prêt à resservir. De sorte que, bien que l'acide nitrique soit l'oxydant, pratiquement l'oxygène est fourni par l'air.

Le cyanure alcalin formé par le passage de l'acide cyanhydrique dans la solution alcaline est évaporé dans des vases à vide d'un modèle spécial. Pour la vente, ce cyanure est mis sous forme dite nodulaire. Les difficultés qu'on eut à surmonter exigèrent autant d'ingéniosité que de connaissance de chimie appliquée. En effet, on avait affaire à une solution de nature corrosive et à d'énormes quantités de gaz délétère. Le sulfocyanure pour ce procédé est obtenu par synthèse en partant de l'ammoniaque et du sulfure de carbone.

La méthode a encore été perfectionnée en 1902 par Gordon Salamon, Wood-Smith et d'autres dans un brevet où on emploie la formation du sulfocyanure directement de l'acide cyanhydrique extrait du gaz de la houille. Pour cela on fait passer le gaz dans un laveur placé avant le laveur à ammoniaque. L'eau de ce laveur est rendue ammoniacale par le passage du gaz, et au besoin par l'addition d'une solution d'ammoniaque si cela est nécessaire. On ajoute alors du soufre en petits morceaux. Comme ce dernier est mis en mouvement dans le laveur, il se forme des polysulfures d'ammonium, qui sont alors décomposés par l'acide cyanhydrique du gaz donnant ainsi du sulfocyanure d'ammonium. On récupère de cette manière environ 98 % du cyanogène contenu dans le gaz. On distille le sulfocyanure d'ammonium sur de la chaux, ce qui permet de régénérer l'ammoniaque et donne du sulfocyanure de calcium que l'on convertit d'abord en sel de soude ou de potasse, puis en prussiate ou cyanure. Ce procédé est employé avec succès par la *British Cyanides C°*.

On obtient souvent avec les nouvelles méthodes du cyanure en poudre, surtout celui de sodium. On la transforme en briquettes agglomérées pour éviter les effets délétères que pourrait occasionner cette poudre répandue dans l'air.

MÉTHODE DE PRODUCTION
DE L'AMMONIAQUE ET DE L'ALCALI CAUSTIQUE PAR L'ELECTROLYSE

Par **M. G.-E. Cassel.**

On sait qu'on peut obtenir, au moyen de décharges électriques, un mélange des combinaisons chimiques de l'azote avec l'oxygène.

Cette méthode se rapporte à un procédé permettant l'utilisation de ce mélange pour la production de l'ammoniaque et aussi, alternativement, de l'alcali caustique.

Dans ce but, on procède de manière à ce que les gaz ainsi obtenus par décharge électrique à l'air libre soient en totalité ou en partie introduits dans une solution d'alcali caustique et qu'alors la solution de nitrate d'alcali ou de nitrite d'alcali (ou bien la solution de ces deux sels) ainsi obtenue soit électrolysée dans un appareil d'électrolyse avec des électrodes insolubles qui ne sont séparées par aucun diaphragme. Dans cette opération d'électrolyse, les sels sont réduits en ammoniaque qui passe à l'état gazeux et est recueilli ensuite, de toute manière convenable, tandis que l'alcali caustique régénéré peut être encore utilisé pour l'absorption des gaz produits par la décharge électrique dans l'air.

L'oxygène libre, obtenu par l'électrolyse, peut servir à augmenter la quantité d'oxygène contenu dans l'air employé pour la combinaison chimique de l'azote avec l'oxygène, combinaison provoquée par les décharges électriques.

La réduction ne donne cependant pas un rendement bien appréciable s'il n'est ajouté à la solution une petite quantité de sel soluble de plomb (5 % de la solution, par exemple) qui pourra être du nitrate de plomb, à moins qu'elle ne contienne une quantité suffisante de nitrites qui devront, par conséquent y être ajoutés, si toutefois ils n'ont pas été déjà formés dans la solution.

On pourra néanmoins se dispenser de ces additions pourvu que la cathode soit assez grande ou, en d'autres termes, si la densité du courant à la cathode est faible ou bien n'est pas de plus d'un ampère par centimètre carré.

On peut aussi opérer de manière que les gaz obtenus à l'aide de décharges électriques dans l'air — comme il a déjà été dit — soient absorbés par de la chaux ou du carbonate de chaux, soit à l'état solide, soit en solution.

Au cours de cette opération, il se formera du nitrate de chaux ou du nitrite de chaux, sels qui seront traités ensuite par un sel alcalin (par exemple du sulfate ou du chlorure d'alcali) et, au cours de ce traitement, une quantité correspondante de nitrate ou de nitrite d'alcali se formera et sera ensuite soumise au traitement électrolytique sus décrit, procédé au moyen duquel, outre l'ammoniaque on obtient l'alcali caustique à l'état pur.

Le Commerce de la France pendant le 1er semestre de 1905

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. Francs.
Brome	29.600	29 400	119.000
Bromures	10.100	6.500	36.000
Iode brut ou raffiné	16.400	18.000	243.000
Iodures et iodoforme	200	1.600	5.000
Phosphore blanc	100	2.400	—
Acides acétique	142 500	256.700	—
Acides arsénieux	456.800	235.800	83.000
Acides borique	10.400	21.500	2.000
Acides chlorhydrique	1.053.000	1.010.200	42.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	954.700	837.500	484.000
Acides citrique cristallisé	200	100	1.000
Acides gallique cristallisé	2.200	3.100	12.000
Acides nitrique	1.015.900	1.295.000	223.000
Acides oléique	1.411.300	1.259.600	536.000
Acides oxalique	405.000	434.400	283.000
Acides stéarique	903.700	681.800	733.000
Acides sulfurique	4.949.900	6.150.700	178 000
Acides tannique	211.700	210.600	210.000
Acides tartrique	77.200	6 500	116.000
Extrait de châtaignier, etc.	1 322.500	1.501.900	104.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	13.300	33.100	36.000
Oxydes de cobalt pur	5.300	5.600	143.000
Oxydes de cuivre	27.700	75.400	37.000
Oxydes d'étain	21.200	25.000	54.000
Oxydes de fer	653.000	543.400	89.000
Oxydes de plomb	600.100	641.900	230.000
Oxydes d'urane	13.400	15.500	387.000
Oxydes de zinc	2.222.600	1.778.500	832.000
Bioxyde de baryum . . . Fr.	525.700	645.000	353.000
Ammoniaque (alcali volatil)	216.600	263 500	
Potasse et **Carbonate** de			57.000
potasse	2.798.000	2.061.800	
Cendres végétales vives			1.368.000
ou lessivées	39.900	3.900	1.000
Salin de betteraves	516.600	1.130.500	77.000
Soude caustique	522.600	686.700	62.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	200	700	—
Soude raffinée, Sel de soude	3.625.800	1 508.400	23.000
Soude raffinée, Cristaux de soude	6.800	7.400	—
Natron	7.000	71.400	—
Bicarbonate de soude	65.200	59.700	11.000
Sels de soude non dénommés	483.600	781.200	41.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme, bruts ou raffinés autres que blancs	29.554.300	22.610.400	475.000
Sel marin, etc., raffinés blancs	208.800	687.400	4.000
Sels ammoniacaux bruts	4.644.600	4.668.600	1.251.000
Sels ammoniacaux raffinés	759.000	382.100	678.000
Sels d'étain	14.800	14.800	25.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	72.700	132.100	40.000
Acétate de plomb	2.600	9.400	1.000
Alcool méthylique	827.000	806.500	494.000
Alumine anhydre	12.000	—	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	32.100	80.000	4.000
Alunite calcinée ou moulue	100	—	—
Hydrate d'alumine	4.800	4.500	1.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	29.500	48.400	9.000
Borate de chaux	2.441.000	3.559.400	366.000
Carbonates de magnésie	84.800	111.800	41.000
Carbonates de plomb	1.285 400	1.009.100	544.000
Permanganate de potasse	27.400	34.500	29 000
Chlorures de chaux	111.000	361.100	4.000
Chlorures de potassium	13.561.600	9.290.900	2.305 000
Chromates de plomb	19.200	15.000	19.000
Chromates de potasse et de soude	1.262.200	1.331 000	846 000
Éther acétique et sulfurique	138.600	3.400	52.000
Chloroforme	600	400	1.000
Collodion	6.600	3.500	6.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. Francs.
Brome	900	900	3.000
Bromures	9.400	6 300	—
Iode brut ou raffiné	2.200	8.900	18.000
Iodures et iodoforme	30.100	22.500	802.000
Phosphore blanc	75.500	52.200	238.000
Phosphore rouge	40 100	34.300	255.000
Acides acétique	312 300	376 400	75.000
Acides arsénieux	246.700	255.700	11.000
Acides borique	394 600	368.400	191.000
Acides chlorhydrique	1.405.400	1.173.000	70 000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	135.800	81.500	66.000
Acides citrique cristallisé	94.300	150.300	238.000
Acides gallique cristallisé	—	300	—
Acides nitrique	349.000	489 000	77 000
Acides oléique	2.999.800	2.654 100	680.000
Acides oxalique	2.600	3.600	—
Acides stéarique	958 800	1.112.300	408.000
Acides sulfurique	3.284.100	4.101.600	164.000
Acides tannique ou tannin	213 000	124.000	54.000
Acides tartrique	248.100	361 200	536.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs, tannins extraits des végétaux	27.538 400	25.756.600	4.554.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	1.300	5 300	4.000
Oxydes de cobalt pur	—	4.500	—
Oxydes de cuivre	2.800	65.500	4.000
Oxydes de fer	62 800	41.900	7.000
Oxydes de plomb	1.262.300	1.435.500	142.000
Oxydes de zinc	1.607.700	1.856.100	641.000
Bioxyde de baryum	14.800	3.000	14.000
Ammoniaque (alcali volatil)	40.000	61 900	10.000
Magnésie calcinée	11.800	14.500	14.000
Potasse et **Carbonate** de potasse, Angleterre	1.201.200	1.032.200	
Belgique	2.561.100	3.324.700	
Autres pays	184.900	291.900	
Totaux	3.947.200	4.648.800	1.175.000
Cendres végétales vives ou lessivées	36.300	6.600	1.000
Salin de betterave	202.600	—	24.000
Soude caustique	5.241.700	5.498.900	1.201.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude), brute	7.919.000	5.797.600	475.000
Soude raffinée, Sel de soude	31.208.000	19.847.600	2.430.000
Soude raffinée, Cristaux de soude	2.074.700	1.279.000	124.000
Natron	46.200	60.900	1.000
Bicarbonate de soude	194.700	218.300	39.000
Sels de soude non dénommés	317.100	711.700	27.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme, bruts ou raffinés autres que blancs	69.760.000	78.610.000	1.043.000
Sel marin, etc., raffinés blancs	12 590.000	14.210.000	315.000
Sels ammoniacaux bruts	1.060.600	1.128.800	289.000
Sels ammoniacaux raffinés	127.700	518.400	113.000
Sels de cobalt	—	1.000	—
Sels d'argent	—	7.400	—
Sels d'étain	6.200	4.900	11.000
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	187.500	223.700	9.000
Acétates de cuivre brut	523.000	566.800	539.000
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	41.800	73.000	56.000
Acétates de cuivre cristallisé	70.900	29.900	128.000
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	78.900	98.600	13.000
Acétates de soude	112.200	29.800	30.000
Alcool méthylique	133.800	15.000	77.000
Alumine anhydre	168.000	262.500	66.000
Alun d'ammon. ou de potasse	152.100	175.600	19.000

Importation (Suite).

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Glycérine	267.800	200.100	110.000
Nitrates de potasse	712.100	1.267.200	363.000
Nitrates de soude, Chili	172.314.200	128.460.400	
Nitrates de soude, Autres pays	1.653.100	29.500	
Totaux	173.967.300	128.489.900	40.010.000
Oxalate de potasse	55 400	56.500	53.000
Silicate de soude ou de potasse	37 700	44.000	3.000
Sulfates d'alumine	205 500	789.900	21.000
Sulfates de cuivre	21.674.000	24.652.600	9.157.000
Sulfates de fer	552.600	305.100	22 000
Sulfates de magnésie calciné	1.154.700	760.300	76 000
Sulfates de potasse	2.649.900	2.401.400	583.000
Sulfates de soude	2.967.500	2.329.300	41.000
Sulfate et autres sels de quinine	300	300	4.000
Sulfite et bisulfite de soude	64.000	45.800	8.000
Hyposulfite de soude	38 400	28.800	7.000
Sulfure d'arsenic	27.000	82.500	15.000
Sulfure de mercure en pierres	300	100	—
Sulfure de mercure pulvérisé	10.600	11.700	69.000
Tartrates de potasse: Lie de vin	5.308.900	7.173.600	1.168.000
Tartrates de potasse: Tartre brut	949 100	1.205.100	1.513 000
Tartrates de potasse: Cristaux de tartre	14.300	1.000	24.000
Tartrates de potasse: Crème de tartre	25 500	30.300	46.000
Prussiates de potasse et de soude	7.700	13.300	7.000
Superphosphates de chaux	19.921.500	46.858.200	911.000
Engrais chimiques	34.145.600	31.453.700	2.048.000
Produits dérivés du goudron de houille: Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	13 761.700	16.830.800	1.370.000
Produits dérivés du goudron de houille: Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.196.600	1.316.200	2.670.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	128.500	134.300	693.000
Produits chimiques non dénommés: à base d'alcool	112.000	49.500	2.156 000 315.000
Produits chimiques non dénommés: autres	9.435.600	7.547.800	171.000 3 565.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Cochenille	141.200	86.800	763.000
Kermès animal	700	—	1.000
Indigo. Indes anglaises	155.700	131.100	
Indigo. Autres pays	58.900	142.500	
Totaux	214.600	273.600	1.604.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	—	100	—
Cachou en masse	2.314.100	1.862.500	1.306.000
Rocou préparé	89.600	99.000	50.000
Orseille préparée: humide en pâte	—	800	—
Orseille préparée: sèche (Cudbéard ou extraits)	4.200	5.400	6.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales: Garancine	—	600	—
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales: Autres. Noirs	96.800	86.400	121 000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales: Autres. Rouges	17.000	18.600	24.000
Teintures dérivées du goudron de houille: Acide picrique	—	3.300	—
Teintures dérivées du goudron de houille: Alizarine artificielle	92.900	68.000	342.000
Teintures dérivées du goudron de houille: Autres	1.074.000	797.400	2.515.000
Outremer	63.100	75.700	58.000
Bleu de Prusse	31.200	35.500	78.000

Exportation (Suite).

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Borax. brut	361.400	226.300	98.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	723.600	668 000	224.000
Borate de chaux	66.300	22 200	10.000
Carbonates de magnésie	9.600	4.500	5.000
Carbonates de plomb	1.267.300	1.490.200	67.000
Chlorates de potasse	2.036.300	2.246.000	
Chlorates de soude, de baryte			151.000
Chlorates et autres	597.400	738.500	458.000
Permanganate de potasse	4.100	3 200	1.000
Chlorures de chaux	4.717.500	3.928.000	695.000
Chlorures de magnésium	71.800	11.800	4.000
Chlorures de potassium	95.200	196.500	15.000
Chromates de plomb	—	2.500	—
Chromates de potasse et de soude	—	10.800	—
Éther acétique et sulfurique	207.200	20.700	154.000
Chloroforme	3.400	2.600	9 000
Collodion	8.900	1.500	10.000
Glycérine	4.687.200	4 663.700	4.051.000
Kermès minéral	146.900	124.200	250 000
Nitrates de potasse	320.300	271.000	163.000
Nitrates de soude	15.055.100	4 117.200	2.585.000
Oxalate de potasse	1.700	3 900	2.000
Pyrolignites de fer	209 200	235.200	10.000
Pyrolignites de plomb	192.900	103.600	—
Pyrolignites de chaux	—	9.800	—
Silicates de soude ou de potasse	223.400	174.200	22.000
Sulfates d'alumine	57.100	10.700	6.000
Sulfates de cuivre	3.475.300	3.410.500	978.000
Sulfates de fer	1.176.400	1.422.000	47.000
Sulfates de magnésie calcinée	249.800	344.200	12.000
Sulfates de potasse	125.600	187.900	27.000
Sulfates de soude	9.186 400	8.704.000	362.000
Sulfates de zinc	7.100	9 600	1.000
Sulfate et autres sels de qui-			995.000
nine	22.400	34.500	10.000
Hyposulfite de soude	56.600	26.400	—
Sulfure de mercure pulvérisé	—	2.500	195.000
Tartrates de soude: Lie de vin	888.500	174.900	5.937.000
Tartrates de soude: Tartre brut	3.596.900	2.585.900	14.000
Tartrates de soude: Cristaux de tartre	11.700	2.500	
Tartrates de soude: Crème de tartre, Angleterre	1.183 900	1.325.200	
Tartrates de soude: Crème de tartre, Autres pays	1.261.700	1.112.400	
Totaux	2.445.600	2.437.600	4.402.000
Tartrates de soude: Autres	1.400	13.900	3.000
Prussiates de potasse et de soude	587.100	454.000	632.000
Superphosphate de chaux	75.009.100	67.296.700	4.418 000
Engrais chimiques	88.389.300	65.047.700	5.291.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille: Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	1.806.500	2.174.500	143.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille: Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	189 500	162.700	275.000
Celluloïd brut	160.500	181.200	1.105.000
Produits chimiques non dénommés: à base d'alcool	20.700	20.400	153.000
Produits chimiques non dénommés: autres	6.075.000	4.813.300	4.064.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS FRANÇAISES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Cochenille	106.400	76.000	550.000
Kermès animal	1.300	1.100	1.000
Indigo	91.500	145.900	424.000

Importation (Suite).

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Carmins communs	100	800	1 000
Carmins fins	100	100	5.000
Vernis à l'alcool	28.900	7.700	43.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	739.700	671.700	977.000
Encre à dessiner en tablettes	2 400	800	24.000
Encre à écrire ou à imprimer	87.800	68.500	76.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	3.500	3.000	6.000
Noir d'Espagne et de fumée	614.700	618.000	283.000
Noir minéral naturel	136.700	167.500	19.000
Crayons simples en pierres	57.300	37.500	51.000
Crayons composés à gaine de bois	63.800	62.300	151.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	400	600	—
Charbons préparés pour éclairage électrique	49.000	38.800	91.000
Ocres broyées ou autrement préparées	291.200	295.900	17.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	153.800	158.400	28.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	8.700	15.500	8.000
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	59.800	48.900	18.000
Talc pulvérisé	1.639.800	1.699.700	80.000
Couleurs broyées à l'huile	118.900	142.100	14.000
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	18.100	30.700	4 000
Bronze en poudre ou en paillettes, brocart et produits assimilés au brocart	120.800	48.800	197.000
Couleurs non dénommées. Fr.	1.624.900	1.374.400	890.000

IMPORTATION DES TEINTURES ET TANNINS EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	46.300	37.400	21 000
Curcuma en racine	42.200	66.000	11.000
Curcuma en poudre	300	1.100	—
Quercitron	520.100	378.500	65.000
Lichens tinctoriaux	47.800	191.000	15.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	501.700	338.800	
Algérie	1.444.500	1.590.900	
Autres pays	119.600	137.800	
Totaux	2.065.800	2.067.500	202 000
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. Italie	2.730.800	2.123.600	
Autres pays	677.900	551.100	
Totaux	3.408.700	2.674.700	681.000
moulus Italie	1.510.900	1.010.700	
moulus Autres pays	701.800	1.065.300	
Totaux	2.212.700	2.076.000	487.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues. Turquie	1.141.200	1.636.400	
Autres pays	458.100	987 800	
Totaux	1.599.300	2.624.200	2 079.000

Exportation (Suite).

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Indigo Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	12.600	44.400	13.000
Cachou en masse	182.600	226.300	9.000
Rocou préparé	63.700	48.600	33.000
Orseille préparée humide en pâte	19.300	38.100	9.000
Orseille préparée sèche (cudbéard ou extrait)	3.600	13.700	5 000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales. Garancine	24.400	37.700	24.000
Autres. Allemagne	3.089.100	2.913.900	
Belgique	1.950.200	1.210.900	
Angleterre	837.600	935.900	
États-Unis	186.500	111.500	
Autres pays	2.382.800	2.747.200	
Totaux	8.446.200	7.919.400	10.042.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Acide picrique	60.700	300	112.000
Alizarine artificielle	6.700	1.900	1.000
Autres	815.000	498.000	499.000
Outremer	841.500	901.300	887.000
Bleu de Prusse	19.600	35.500	42.000
Carmins communs	3.500	5.000	17.000
Carmins fins	1 600	1.800	64.000
Vernis à l'alcool	80.500	79 500	168.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	877.500	884.000	783.000
Encre à écrire ou à imprimer	1.027.400	896.500	1.563.000
Noir d'ivoire	300	400	—
Noir d'imprimeur en taille-douce	—	1.200	—
Noir de fumée	216.000	165.700	96.000
Noir minéral	24.300	21.600	3.000
Crayons composés à gaine de bois	28.600	28.600	38.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	539.300	550.200	964.000
Ocres broyés ou autrement préparés	12.089.500	13.731.800	725.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	17.500	33.600	14.000
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	20.200	16.200	6.000
Talc pulvérisé	1.538.600	1.311.800	91.000
Couleurs fines pour tableaux	1.300	—	10.000
Couleurs broyées à l'huile	1.457.000	1.519.000	687.000
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	122.600	175.800	74.000
Couleurs bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	10.000	5.900	52.000
Couleurs non dénommées	264.000	373.900	164.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	6.900	9.100	4.000
Curcuma en racine	50.500	51.700	13.000
Curcuma en poudre	1.600	3.100	—
Quercitron	26.500	1.500	—
Lichens tinctoriaux	83.400	36.800	27.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	4.273.600	4.458.000	
Allemagne	6.962.300	7.991.400	
Suisse	2.174.500	1.963.200	
Autres pays	1.386.600	2.712.900	
Totaux	14.797.000	17.125.500	1.466.000

Importation (Suite).

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Libidibi et autres gousses tinctoriales	—	39.400	—
Safran. Espagne	54.500	31.900	
Safran. Autres pays	500	400	
Totaux	55.000	32.300	2.750 000
Autres teintures et tannins.	984.700	642.600	153.000

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. Espagne	7.453.100	13.651.600	
Italie	2.966.000	5.888.000	
Algérie	3.662.200	2.641.000	
Tunisie	6.384.700	10.636 600	
Autres pays	698 200	221.500	
Totaux	21.164.200	33.033.700	10.682 000
de palme. Côte oc. d'Af	6.187.200	4.964.700	
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	2.945.800	2.553.000	
Autres pays	1.896.500	1.468.000	
Totaux	11.029.500	8.985.700	4.230,000
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	1.878.300	2.832 900	971.000
de ricin et de pulghère	16.700	5.000	7.000
de lin	1.019.900	875.500	164.000
de ravison	17.400	10.400	9.000
de coton	30.121.700	20.091.200	
de sésame	72 600	18.000	37.000
d'arachides	18 300	56.100	1.000
de colza	315.000	189.800	7.000
de moutarde	300	100	—
d'œillette	—	500	—
de pavot	10.700	—	8.000
de navette	6 600	7.000	4.000
autres	51.900	53.200	4.000
Huiles fixes aromatisées	2.300	100	19.000
Huiles volatiles et essences — de rose	231.600	224.000	1.366.000
de géranium rosat	24.200	21.100	1.106.000
toutes autres	296 600	389.100	7.259.000
Cire végétale de carnauba. de de myrica et autres	214.800	197.190	149.000
Gommes pures — d'Europe	12.200	13.800	8.000
exotiques	634.000	3.540.200	2.832.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	122.000	1.313.700	19.000
Goudron végétal	634.000	2.784.500	205.000
Huile de résine	41.600	33.200	23.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que le pin et de sapin — Scammonée	28.900	1.300	1.119.000
Autres	1.909.000	1.174.500	3.849.000
Essences de térébenthine	494.900	428.600	35.000
Baumes. Benjoin	108.400	66.100	132.000
de copahu	5.600	8.300	23.000
autres	62.900	64.500	220.000
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	205.700	111.500	738.000
Camphre raffiné	553.500	476.100	1.640.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	6.630.000	4.898.100	53.842.000

Exportation (Suite).

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Sumac, fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	13.500	27.500	2.000
moulus	11.400	31.100	1.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues.	152.000	371.300	45.000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	147.700	60 900	—
Safran	38.900	26.400	1.935.000
Autres teintures et tannins.	288.200	373.900	10.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs
Huiles fixes — d'olive	11.750.500	10.289.800	3.321.000
de palme	357.600	678 200	87.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	4.189.700	3.639.700	2.188.000
de ricin et de pulghère.	2.082.100	2.018.100	1.287.000
de lin	1.811.800	2.592 200	595.000
de ravison	74 800	—	43.000
de coton	1.927.400	1.808 900	319.000
de sésame	5 841.500	7.256.500	3.195.000
d'arachides	3.292.700	4.562.000	1.802.000
de colza	1.094.500	1.290.200	497.000
d'œillette	712.100	714.400	527.000
de pavot	180.200	188.000	119.000
autres	997.100	1.076.300	520.000
Huiles fixes aromatisées	15.600	9.700	166.000
Huiles volatiles ou essences — de rose	78.000	161.500	71.000
de géranium-rosat	39.600	9 700	1.549.000
autres	255.700	364.500	5.127.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	37.500	34.500	11.000
Gommes pures — d'Europe	34 800	18.500	24.000
exotiques — Angleterre	386.800	649.200	
Autres pays	915.000	992.400	
Totaux	1.301.800	1.641.600	1.287.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	20.992.400	20.184.400	3.354.000
Goudrons	547.400	710.900	75.000
Huile de résine	93.800	68.700	11.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	—	—	—
autres	427.000	436 600	545.000
Essence de térébenthine	6.229.000	3.640.300	4.558.000
Baumes — Benjoin	74.700	62.300	91.000
de copahu	1.400	3.100	5.000
autres	63.600	48.700	228.000

Importation (Suite).

Marchandises		1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Sucs d'espèces particulières.	Glu	2.100	3.100	2.000
	Manne	18.700	21.700	61.000
	Aloès	46.000	48 300	15.000
	Opium	75.900	38.300	112.000
	Jus de réglisse	884.300	700.400	293.000
	Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux désséchés	200	300	—
Racines	Guimauve et althéa	—	400	—
	Réglisse	1.714.600	1 388 700	676.000
	autres	1.066.100	808.900	3.435.000
Herbes, fleurs et feuilles		672.500	650.200	1.681.000
Écorces	de citron, d'orange et de leurs variétés	92.000	143.500	92.000
	de quinquina	572.600	541.200	1.040.000
	autres	54.400	19.100	55.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture		—	29.000	—
Fruits	Baies d'airelles et de sureau	—	1.500	—
	Casse et tamarins	113.200	155.800	46.000
	autres	1.298.500	466.000	3.417.000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises			1905.	1904.	1905. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.			1.562.950	1.100.458	3.751.000
Soufre	non épuré (minerai compris). . . Qm.		861.674	948.670	8.831.000
	épuré, en canons. »		3.468	6.626	25.000
	sublimé »		6.492	6.091	42.000
Houille crue. Quint. mét.	Angleterre. »		32.751.500	35.815.500	
	Belgique. »		16.358.300	18.637.800	
	Allemagne. »		3.683.100	4 439 400	
	Etats-Unis. »		33.300	—	
	Autres pays. »		1.929 400	2.264.400	
Totaux . . . Qm.			54.755.600	61.157.100	82.188.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique. »		2.520.000	2.703.400	
	Allemagne. »		5.238.800	5.412.500	
	Autres pays »		93.300	76.900	
Totaux . . . Qm.			7.852.100	8.102.800	14.097.000
Houille agglomérée.	Angleterre. »		541.900	546.400	
	Belgique . »		1.581.600	2.047.700	
	Allemagne . »		101 200	134.000	
	Autres pays »		43.600	23.900	
Totaux . . . Qm.			2.268.300	2.752.000	3.633.000
Graphite et plombagine. . »			16.321	16.051	174.000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.			1.143.164	1.110.398	5.487.000
Bitumes »			113.444	88.667	650.000
Cire minérale ou ozokérite.	brute »		435	501	32.000
	raffinée. »		1.848	2.043	352.000
Jais »			27	16	19 000
Succin »			20	15	100.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste.	Quantit. imposées au poids	Russie. »	50	72	
		États-Unis	133.400	117.315	
		Autres pays.	6	466	
	Totaux		133.456	117.853	1.104.000
	Quantit. imposées au volume.	Russie. Hect.	538.500	748.300	
		» Qm.	449.600	624.831	
		États-Unis	646.300	874.800	
		» Qm.	517.000	699 840	
		Autres pays.	438.200	48 200	
		» Qm.	356.600	38.580	
Totaux	Hect.		1.623.000	1.671.300	13.409.000
	Qm.		1.317.200	1.363.231	

Exportation (Suite).

Marchandises			1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Sucs d'espèces particulières.	Camphre.	brut	2.500	7.500	6.000
		raffiné	262.800	62.400	103.000
	Caoutchouc et gutta-percha		3.601 600	3.027.600	24.565.000
	Glu		7.000	1.600	8.000
	Manne		2.800	5.300	4.000
	Aloès		9.300	40.000	2.000
	Opium		70.800	31.900	2 000
	Jus de réglisse		791 700	704.700	251.000
Racines	Guimauve et althæa.		12.400	6.900	9 000
	Réglisse		405.000	363.500	149.000
	autres		732.200	711.100	2.342.000
Herbes, feuilles et fleurs			572.900	575.500	1.323.000
Écorces.	de citron, d'oranges et leurs variétés.		37.600	80.800	18.000
	de quinquina		38.500	32.600	35.000
	autres		52.900	64.200	12.000
Lichens			90.200	62.100	68.000
Fruits	Baies de sureau, de myrtilles et d'airelles		2.900	14.900	1.000
	Casse et tamarin.		53.000	101.200	13.000
	autres		710.900	315.800	802.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises			1905.	1904.	1905. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.			95.331	817.664	229.000
Soufre.	non épuré, minerai compris. Qm.		75.512	71.115	773.000
	épuré, en canons ou autrement. Qm.		33.767	31.821	464.000
	sublimé, fleur de soufre . . . Qm.		61.900	72 613	901.000
Houille crue	Belgique . Qm.		5.605.000	3.140.300	
	Italie. »		69.800	70.000	
	Suisse »		1.170.800	902.500	
	Algérie »		3 800	44.100	
	Autres pays »		1.342.500	1.543.600	
	Provisions de bord.	Navires franç. »	4.418.700	4.824.800	
		Navires étrang. »	1.214.700	1.257.800	
Totaux			13.825.300	11.783.100	12.991.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique		311.600	181.800	
	Suisse		212.200	171.300	
	Autres pays.		580.100	228.900	
Totaux			1.103.900	582 000	1.821.000
Houille agglomérée	Belgique		13.700	400	
	Suisse		9 600	33.600	
	Italie		—	—	
	Autres pays		348.500	217.800	
	Provisions de bord.	Navires franç.	755.900	737 400	
		Navires étrang.	35.500	20.500	
Totaux			1.163.200	1 009.700	535.000
Houille (Cendres de)			81.700	76.800	41.000
Graphite ou plombagine . »			4.167	2.971	15.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille . Qm.			71.775	35.521	344.000
Bitumes »			135.334	129.301	783.000

Importation (Suite).

Marchandises	1905.	1904.	1905. francs.
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste — Quantités imposées au poids . . . Qm.	364	62	1.000
Quantit. imposées au volume. — Russie. Hect.	180.000	201.600	
— États-Unis .	350.300	214.500	
— Autres pays.	296.000	111.300	
Totaux	826.300	527.400	11.853 000
Huiles lourdes et résidus de pétrole. — Russie. Qm	256.282	243.588	
— États-Unis	189.982	124.256	
— Aut. pays.	31.845	62·269	
Totaux	478.109	394.113	5.296 000
Paraffine	6.194	4.782	415.000
Vaseline	154	161	4.000
Or et platine — Minerai . . . . kilogs	2.800	2.400	27.000
— battus en feuilles . . .	195	149	518.000
— tirés ou laminés . . .	212	122	636.000
— filés.	121	162	61.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.	1.318	1.679	4.152.000
Argent — Minerai.	11.200	18.600	4.000
— battu, tiré, laminé ou filé	712	877	71.000
Cendres d'orfèvres . . . . Qm	3.183	3.680	388.000
Aluminium	87	92	22.000
Fer minerai.	9.932.346	8.148.265	10.924 000
Cuivre minerai	78.924	46.103	5.498.000
Plomb minerai.	151.937	132.180	2.080.000
Etain minerai.	8.621	6.428	808.000
Zinc minerai	439 218	391.084	10.941.000
Nickel minerai	363.341	137.460	3.633.000
Mercure natif	1.063	1.133	595.000
Antimoine minerai	3.924	2.320	25.000
Manganèse minerai	816.100	561.921	12.242.000
Cobalt minerai	10.705	3	1.606.000
Minerais non dénommés . . .	63.509	30.308	761.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises — Guadeloupe.	1.777.800	1.403.900	—
— Martinique .	1.228.700	833.800	
— Réunion. . .	1.405.200	2.076.300	
— Mayotte. . .	92.800	103.100	
— Nossi-Bé . .	—	—	
— Autres poss.	6.200	2.500	
Totaux.	8.738.500	8.477.700	22.000
Etrangers, de canne . .	1.000	33.800	2.000
Étrangers de betterave. .	—	4.000	—
Vergeoises.	1.800	2.300	6.000
Sucres raffinés. — candis . . .	46.200	29.000	83.000
— autres . . .	25.600	3.600	—
Mélasses — pour la distillation.	192.100	2.977.600	—
— autres	67.200	98.400	5.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Engrais organiques — Guano. Pérou. . .	4.191.300	5.200	
— Guano. Autres pays.	1.109.300	310.200	
Totaux	5.300.600	315.400	1.060.000
autres (non compris les superphosphates de chaux)	23.204.300	22.743.600	2 300.000

Exportation (Suite)

Marchandises	1905. quintaux	1904. quintaux	1905. francs.
Huiles de pétrole et de schiste — brutes.	265	211	2.000
— raffinées et essences. . . Hect.	37.900	59.700	308.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole . . . . Qm.	81.927	93.565	181.000
Paraffine	3.302	1,673	182.000
Vaseline	399	543	18.000
Or et platine. — battus en feuilles. kilogs	271	240	819.000
— tirés ou laminés . »	209	169	627.000
— filés . . . . »	64	29	32.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. . . . . kilogs	681	315	2.145 000
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . . . kilogs	7.261	3.537	726.000
Cendres d'orfèvre . . . . . Qm	2.650	2.652	282.000
Aluminium	824	2.503	252.000
Fer minerai	6.635.355	5.622.236	5.071.000
Cuivre minerai	27.607	22.062	1.089.000
Plomb minerai.	13.593	9.583	173.000
Étain minerai	5.322	4.925	498.000
Zinc minerai	293.590	252.677	7.274.000
Nickel minerai	2	19	—
Mercure natif	45	172	25.000
Antimoine minerai	5.610	3.064	46.000
Manganèse minerai	801	2.939	12.000
Cobalt minerai	343	419	51.000
Minerais non dénommés . . .	2.537	9.077	29.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Sucres bruts. des colonies françaises	930.700	1.117.000	843.000
de l'étranger.	2 000	800	—
indigènes — Angleterre .	1.877.900	4.315.000	
indigènes — Autres pays.	166.700	450.200	
Totaux.	2.044.600	4.765.200	10.632.000
Sucres raffinés. candi.	43.200	44 100	154.000
en pains ou agglomérés. — Angleterre.	1.233.600	1.365.000	
— Belgique . .	6.000	4.200	
— Italie	1.100	2.400	
— Suisse . . .	569.700	697.300	
— Turquie . .	170.600	579.300	
— Maroc . . .	735.800	991.800	
— Autres pays d'Asie . . .	136.600	348.300	
— Uruguay . .	96.100	66.500	
— Rép. Argent	50.500	42.800	
— Zone franche	169.700	232.000	
— Algérie. . .	1.085.200	1.034.700	
— Tunisie. . .	193.000	345.100	
— Autres pays	363.900	435.000	
Totaux.	4.811.800	6.144.400	16.756.000
raffinés imparfaitem.	202.300	483.500	670.000
vergeoises	684.800	1.023.300	1.994.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Engrais. organiques — Guano	809.600	363.000	162.000
— Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
— Autres, y compris les résidus de noir animal . . .	18.798.600	15.331.400	1.850.000

Importation (Suite)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Os calcinés à blanc	2.948 900	2.448.000	354.000
Noir d'os (noir animal)	165.000	362.200	36.000
Oreillons	3.090.400	3.290.900	309.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	3.035.000	3.093.000	2.404.000

Exportation (Suite)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Os calcinés à blanc	677.900	25.500	81.000
Noir d'os (noir animal)	663.600	925.100	146.000
Oreillons	1.790.300	1.594.200	179.000
Autres produits et dépouilles d'animaux	151 200	306.500	121.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Éponges. brutes	285.400	295.700	3.396.000
Éponges. préparées	6.200	5.600	265.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués)	53.900	55.400	997.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	8.800	7.800	248.000
Autres substances	25.400	3.500	6.100

EXPORTATION FRANÇASE

DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1905. kilog.	1904. kilog.	1905. francs.
Éponges. brutes	177.300	164.600	340.000
Éponges. préparées	8 900	8.800	581.000
Musc	6.500	8.900	110.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	400	300	6.000
Autres substances	29.500	34.900	71.000

BIBLIOGRAPHIE

Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel; Materialien über die chemischen Eigenschaften des verflüssigten Ammoniakgases, par Y. Bronn, avec figures dans le texte. Prix : 6 mark. Julius Springer, éditeur, Berlin, 1905.

Ce volume de 252 pages donne en 7 chapitres une monographie complète du gaz ammoniac, dans ses propriétés physiques, ses combinaisons, réactions chimiques, avec tous les corps. Une table des matières permet de retrouver pour un corps déterminé la manière d'être du gaz ammoniac.

Catalogue officiel des collections du conservatoire national des arts et métiers. Premier fascicule.

Mécanique. Ce nouveau catalogue illustré des collections du conservatoire des arts et métiers sera composé de six fascicules. Le premier qui paraît aujourd'hui est consacré à la mécanique. On y trouve énumérés toutes les machines, appareils, etc., avec la place qu'elles occupent dans les salles du conservatoire. Ce volume de 438 pages est illustré de 69 gravures et des portraits des principaux savants qui ont illustré cette branche de la mécanique.

Ce volume a été édité par E. Bernard qui a quitté le 29 du quai des Grands-Augustins pour s'installer 1, rue de Médicis.

Appareils d'éclairage électrique, par R. Wittebolle, ingénieur-électricien. — Bibliothèque de l'ouvrier électricien, tome V, 1 vol. in-12 avec 129 fig., 1904. Broché : 2 fr. 50. Relié percaline 3 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

CHIMISTE, 40 ans, 15 ans de pratique industrielle, connaissant Huilerie, Savonnerie, Stéarinerie et Epuration des Corps gras, Pétroles et Hydrocarbures, cherche situation en France ou à l'Etranger.
Références de premier ordre.
Ecrire : M. F. D. Bureau du Journal.

CHIMISTE, 29 ans, excellentes références, cinq ans de pratique dans la teinture et l'impression, désire situation dans industrie analogue en France ou à l'Etranger.
Ecrire : L. V. Bureau du Journal.

CHIMISTE DIPLOMÉ, 25 ans, 4 ans de pratique industrielle, cherche situation en France et à l'Etranger.
S'adresser au Bureau du Journal, aux initiales S. S. S.

UN CHIMISTE ayant fait son doctorat à Rome et connaissant particulièrement la chimie agricole et celle des essences, cherche une place.
S'adresser à M. Ernest PLATE, à Bari (Italie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur et Chef de Fabrications et de Laboratoire dans plusieurs branches de la Grosse Industrie Chimique, Acide Sulfurique, Nitrique, Sulfates Métalliques, Engrais Chimiques, Savonnerie, Distillation du Bois et Dérivés, Résines, Térébenthines et traitement de ses sous-produits, etc., etc., très au courant des installations d'Usines et application électrique, force lumière électro-métallurgie. Cherche situation analogue.
A. S. V., 63, Bureau du Journal.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 47 ans, 24 ans de pratique comme Chimiste et Directeur d'Usines, Lauréat de la Société Industrielle de Rouen, Médailles d'Or, Rouen-Bruxelles. Paris, E. U. de 1900. Produits pharmaceutiques. Petits produits chimiques. Couleurs minérales et végétales, etc., désire situation analogue ou Chimiste-Conseil.
Ecrire : Bureau du Journal, S. G. H. B.

CHIMISTE, Docteur ès sciences, 37 ans, ayant longue pratique de l'industrie, connaissant l'allemand et l'anglais, désire situation en France.
S'adresser au Bureau du Journal. A. Z.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

OCTOBRE 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1905

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1905

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

STÉRILISATION DES EAUX POTABLES PAR L'OZONE

PROCÉDÉ DE LA SOCIÉTÉ SANUDOR (SYSTÈME DE FRISE)

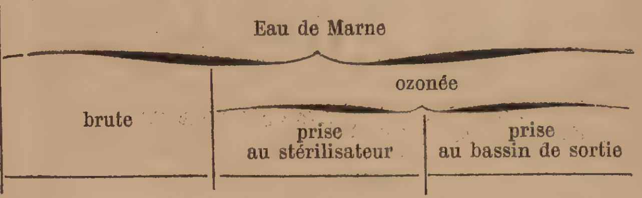
Par MM. **Ogier** et **Bonjean**.

(*Suite et fin*) (1).

Expérience VI (10 octobre). — Eau de Marne non filtrée

Éléments en fonction : 430 + 20 (plus grands). Mesures électriques : 75 volts ; 63 ampères.
Volume d'eau traitée par l'air ozoné = 40 mètres cubes.
Volume d'air ozoné mis en contact avec l'eau = 41,500 mètres cubes.

Poids d'ozone dans un mètre cube d'air = 1,12 gramme.
Volume d'air ozoné par mètre cube d'eau = 1,037 mètre cube.
Poids d'ozone par mètre cube d'eau = 1,161 gramme.



	Eau de Marne brute	Eau de Marne ozonée, prise au stérilisateur	Eau de Marne ozonée, prise au bassin de sortie
Examen bactériologique			
Nombre de germes par centimètre cube	4445	14	9
		B. subtilis, B. mesentericus, vulgatus et ruber. Levure blanche, levure rose. Bac. megaterium Coccus lutteus. B. aureus n. liq.	
Analyse chimique			
Degré hydrotimétrique	26	27	27
Chlorures (Cl)	0,010	0,009	0,010
Degré alcalimétrique	0,210	0,215	0,213
Nitrites	0,00008	0	0
Nitrates	0,003	0,003	0,003
Sels ammoniacaux	traces très faibles	0	0
Matière organique, solution acide	0,0012	0,0012	0,0008
Matière organique, solution alcaline	0,0006	0,0006	0,0008
Oxygène	0,0065	0,0069	0,0060

Expérience VII (29 octobre). — Eau de Marne filtrée par les filtres a sable de la ville de Paris

Éléments en fonction : 430 + 17 plus grands,
Mesures électriques = 75 volts ; 81 ampères.
Volume d'eau traitée par heure = 50 mètres cubes et 90-105 mètres cubes.

Volume d'air ozoné par heure = 41,55 mètres cubes.
Poids d'ozone par mètre cube d'air = 1,43 grammes.
Polume d'air ozoné par mètre cube d'eau = 831 litres.
Poids d'ozone par mètre cube d'ean = 1,188 grammes.

Examen bactériologique

	Eau de Marne Filtrée	Eau de Marne Ozonée, au stérilisateur	Eau de Marne Ozonée, au bassin de sortie
Première partie (50 mètres cubes à l'heure)			
Nombre de germes par centimètre cube	145 B. fluor. non liq. B. flavus, coccus aquatilis, B. subtilis, B. mesentericus, vulg. et ruber ; levures et mucedinées, c. aurant.	2 c. aurantiacus, levure brune, B. subtilis	1 B. subtilis
Recherche du B. coli sur 100 centimètres cubes	B. coli	0	0
» » »	0	0	9

(1) Voir *Mercure Scientifique*, août **1905**, p. 115.

Deuxième partie (Mêmes données, avec un débit de 90 à 105 mètres cubes à l'heure)

Nombre de germes par centimètre cube	145	3	3
		Bacilllus subtilis ;	B. mesentericus
Recherche du B. coli sur 100 centimètres cubes	B. coli	0	0
» » 1 » »	0	0	0

Les résultats des analyses chimiques montrent que l'ozonisation n'apporte pas de modifications bien appréciables à la composition de l'eau traitée. Observons qu'on ne voit pas apparaître de nitrites, que les nitrates ne sont pas augmentés ; c'est un indice du bon fonctionnement des appareils et de la non production de courts-circuits sous forme d'étincelles ou d'arcs, lesquels donneraient lieu à la formation de peroxyde d'azote et par suite augmenteraient les nitrites et nitrates.

Malgré le brassage énergique de l'eau en présence de l'air ozoné, l'oxygène dissous ne subit pas d'augmentation sensible : il est probable qu'avec des eaux plus impures et moins aérées que celles traitées dans nos expériences, l'augmentation pourrait être plus notable.

On n'aperçoit dans ces analyses qu'une diminution très faible de la matière organique ; résultats qui concordent avec ceux que nous avions observés précédemment (*Les expériences dont il est question ont pour but de montrer que les germes sont bien tués par l'ozone ; et, d'autre part, que l'action de l'ozone ne laisse dans l'eau aucun produit antiseptique, puisque celle-ci, ensemencée avec de très petites quantités d'eau ordinaire, se montre fertilisable.*) « La matière organique des eaux, disions-nous à ce sujet, est généralement assez stable ; celle qui persiste a déjà résisté à l'action oxydante de l'air, et ce n'est pas la quantité relativement petite d'ozone agissant quelques secondes à la température ordinaire, qui peut brûler une grande partie de cette matière organique. » Il ne faudrait pas conclure de ces résultats qu'il est indifférent d'opérer sur des eaux pauvres ou riches en matière organique : l'expérience a montré que l'ozonisation est plus efficace quand elle agit sur des eaux pures, et qu'il y a avantage, — même au point de vue économique, — à ne traiter que des eaux préalablement purifiées par filtration. Il en est de même d'ailleurs pour les autres procédés de stérilisation étudiés jusqu'ici (peroxyde de chlore, ferrochlore).

Les résultats de l'examen bactériologique sont en général très satisfaisants, et tout à fait comparables à ceux qui ont été déjà obtenus à l'aide d'autres appareils producteurs d'ozone fonctionnant dans de bonnes conditions. Signalons cependant tout d'abord qu'une des expériences (n° V) a été nettement défavorable : il restait en effet dans les eaux traitées, prises au stérilisateur n° 2 et au bassin de sortie, 91 et 67 germes par centimètre cube, le débit étant de 80 mètres cubes à l'heure ; 591 et 384 germes par centimètre cube, le débit étant de 110 mètres cubes à l'heure. Parmi ces germes figurait le B. coli. L'explication de cet insuccès a été trouvée facilement, car il a été constaté que, par suite d'une mauvaise manœuvre, l'eau était arrivée dans le stérilisateur avec une trop grande pression et avait déterminé des déchirures dans les lames de celluloïde perforées : l'eau pouvait donc s'écouler sans subir un contact intime avec l'air ozoné. — Comme nous l'avons indiqué plus haut, la disposition des appareils, qui sont pourvus de regards, permet de reconnaître sans peine de semblables accidents. — De cette expérience manquée, nous tirerons la conclusion qu'il est tout à fait nécessaire de surveiller attentivement la marche des stérilisateurs, et qu'il convient d'en avoir un nombre suffisant pour que les réparations utiles puissent être effectuées, sans que la marche des appareils soit interrompue.

Si nous laissons de côté cette expérience défectueuse, nous trouvons que la proportion des germes détruits sous l'influence de l'ozone a le plus souvent dépassé 99 %; les germes qui persistent sont des espèces sporulées très résistantes, telles que B. subtilis, B. mesentericus, B. megaterium, et des levures. Ces résultats sont semblables à ceux qui ont été observés avec d'autres appareils producteurs d'ozone, et aussi avec les autres procédés de stérilisation chimique. — *Au point de vue de l'hygiène, la présence de ce très petit nombre de germes est sans importance.*

Nous avons recherché spécialement (et sur d'assez grandes quantités d'eau, 1 centimètre cube et 100 centimètres cubes) le B. coli, qui existait toujours dans les eaux brutes et dans les eaux filtrées, et qui a régulièrement disparu après ozonisation. En dehors de l'importance particulière — peut-être discutable — que certains hygiénistes attachent à la présence de ce germe dans les eaux, la recherche du B. coli est intéressante, parce que sa résistance est assez considérable et supérieure à celle de la plupart des germes non sporulés qui se rencontrent habituellement dans les eaux impures.

Les concentrations en ozone ont varié dans des limites assez étendues, de 0,88 gr. à 1,6 gr. d'ozone par mètre cube d'air. Les quantités d'ozone mises en contact avec un mètre cube d'eau dépendent de la concentration en ozone et du volume d'air ozoné employé. On peut voir d'après les tableaux ci-dessus que la stérilisation a été obtenue, pour un mètre cube d'*eau de Marne brute* (Exp. IV), avec 1537 litres d'air contenant en tout 1,16 gr. d'ozone. La stérilisation d'un mètre cube d'*eau de Marne filtrée*, plus pure que la précédente, a été réalisée (Exp. VII) avec 831 litres d'air contenant 1,18 d'ozone dans la première partie de l'expérience, et avec 0,59 d'ozone seulement dans la seconde partie (débit de environ 100 mètres cubes à l'heure).

Nos expériences n'ont pas été assez nombreuses

pour que nous puissions dire si ces chiffres d'ozone sont des limites au-dessous desquelles on ne pourrait pas descendre. On voit qu'en général une bonne stérilisation peut être réalisée, pour des eaux moyennement contaminées, comme celles de la Marne, avec des doses d'ozone voisines de 1 gramme par mètre cube.

Ces proportions d'ozone par mètre cube sont bien plus faibles que celles obtenues par d'autres appareils ozoneurs. Mais les poids d'ozone utilisé restent à peu près les mêmes ; ainsi, dans d'autres expériences, nous avons vu que un mètre cube de l'eau de Seine distribuée à Paris était rendue stérile par le contact de 719 litres d'air ozoné à 3,5 gr. par mètre cube, soit 2,518 gr. par mètre cube d'eau. En somme, la stérilisation peut se faire également lorsqu'on emploie peu d'air contenant beaucoup d'ozone, ou beaucoup d'air contenant peu d'ozone : la condition essentielle est que le mélange de l'eau avec l'air ozoné soit aussi parfait que possible. Sous ce rapport, les stérilisateurs de l'appareil de Frise ont donné de bons résultats.

Nous pourrions revenir ici sur diverses questions accessoires qui ont été abordées dans le précédent rapport, telles que : les propriétés organoleptiques des eaux ozonées ; la non-existence dans ces eaux, une fois l'ozone disparu, de substances douées d'un pouvoir bactéricide ; la destruction complète et définitive des germes atteints par l'ozone, etc. Les observations qui ont été présentées sur ces divers points s'appliquent à tous les procédés de stérilisation par l'ozone, et il est inutile de les reproduire ici.

Prix de revient.— La dépense pour la stérilisation d'un mètre cube d'eau à l'aide des appareils de Frise est évaluée à un centime et demi environ. Ce prix de revient est nécessairement sujet à varier selon la nature de l'eau à traiter, le prix de la force motrice, etc.

Conclusions. — Les expériences qui viennent d'être résumées montrent que le procédé de stérilisation par l'ozone, dit « système de Frise », fonctionnant dans les conditions indiquées au cours de ce rapport, réalise pratiquement la stérilisation des eaux de boisson ; les micro-organismes de ces eaux sont détruits, à l'exception de quelques germes sporulés très résistants, lesquels persistent aussi dans les divers procédés basés sur l'emploi de l'ozone et autres agents chimiques.

Les appareils installés actuellement à l'usine des eaux de la ville de Paris à Saint-Maur sont de véritables appareils industriels, capables de débiter assez d'eau stérilisée pour suffire à l'alimentation d'une ville importante.

Les conclusions favorables de ce rapport visent exclusivement les appareils tels que nous les avons vus fonctionner. Si de semblables procédés doivent être dans l'avenir appliqués à l'alimentation en eau d'une ville déterminée, les projets devront être, dans chaque cas, soumis à l'examen du Comité consultatif d'hygiène et les appareils devront être étudiés dans les conditions mêmes de leur fonctionnement définitif, pendant un temps assez long pour que leur efficacité soit rigoureusement démontrée.

LA HOUILLE EN MEURTHE-ET-MOSELLE

(*Supplément mensuel du Bulletin de la « Société industrielle de l'Est »*), 30 juin 1905.

Notes sur les Recherches effectuées en Meurthe-et-Moselle pour retrouver le prolongement du bassin houiller de Sarrebruck, en territoire français, par M. François Villain.

Nous donnons ci-dessous la reproduction partielle de la note que M. François Villain a communiquée au Congrès des Mines de l'Exposition Internationale de Liège, dans la séance du mardi 27 juin dernier.

Cette note a surtout pour but de fixer l'état de la question et de résumer, avec exactitude, les faits acquis à ce jour.

Il existe actuellement en Meurthe-et-Moselle, deux régions minières, exploitées toutes les deux, mais bien différentes ; l'une au Nord, connue sous le nom de *Bassin de Briey* contient dans l'étage toarcien, d'immenses richesses en minerais de fer ; l'autre, au Sud (particulièrement dans la Meurthe, entre Lunéville et Nancy), renferme dans le keuper un gisement énorme de sel gemme.

Le nom de *bassins*, employé dans le langage courant pour désigner l'un et l'autre de ces gisements, répond très bien aux conditions topographiques du dépôt souterrain.

Le sel est logé, en effet, dans une immense dépression synclinale, dont l'axe approximatif est dirigé suivant une ligne joignant *Sarreguemines* à *Nancy*.

Le fer, dans le bassin de Briey, est de même rassemblé dans des cuvettes dont l'enfoncement se fait graduellement vers le sud-ouest, suivant une ligne axiale qui s'écarte peu de la direction *Luxembourg-Briey*.

Entre les deux cuvettes passe une ligne de crêtes, marquée à la fois dans les terrains secondaires, et dans les terrains primaires sous-jacents, et qui suit approximativement la direction de *Sarrebrück* à *Pont-à-Mousson*.

Cette ligne de crêtes constitue une région anticlinale que l'on a justement considérée comme offrant les conditions les plus favorables pour la rencontre, à des profondeurs acceptables, du prolongement du terrain houiller de Sarrebrück. Nous l'avons nous-même désigné sous le nom d'*Anticlinal Guide* dans l'étude sur *la Houille en Lorraine*, publiée en mars 1903.

Dès 1901, notre ami Nicklès, professeur de géologie, à l'Université de Nancy, habilement secondé par son collaborateur Authelin, enlevé malheureusement à la science quelque temps après une mort prématurée, se livrait à une étude minutieuse, de l'allure de cet anticlinical ; et c'est avec un discernement vraiment admirable qu'il indiqua Eply comme le point où l'on atteindrait le primaire à la plus faible profondeur.

Le sondage exécuté dans cette localité a rencontré en effet, en juillet 1904, le terrain houiller à 659 mètres de profondeur. Personne n'aurait osé es-

pérer un pareil résultat quelques mois auparavant. A 691 mètres on trouvait le premier banc de houille, et on pouvait affirmer, au moyen des nombreuses empreintes végétales retirées du sondage, que l'on était en présence des assises westphaliennes.

C'était donc un excellent début pour la campagne de recherches qui prit bientôt une rapide extension.

Un autre sondage effectué au Nord-Ouest d'Eply, à trois kilomètres de distance environ, à *Lesménils*, remontra le terrain primaire à 754 mètres. Les assises houillères recoupées étaient encore westphaliennes ; très inclinées malheureusement, et ne contenant que des veinules de charbon. Jusqu'à la profondeur de 1507 mètres à laquelle fut poussé ce sondage, pas une seule couche de houille exploitable ne fut recoupée.

Une troisième recherche entreprise à *Pont-à-Mousson* semblait devoir être assez heureuse. Le terrain primaire y fut recoupé à la profondeur de 789 mètres, et à 819 mètres on recoupait, le 19 mars dernier, une couche de houille exploitable. Comme à Eply, comme à Lesménils, le terrain houiller reconnu à Pont-à-Mousson appartenait à la série westphalienne, plusieurs veinules de houille d'importance négligeable furent encore recoupées après la couche située à 819 mètres ; malheureusement on est arrivé aujourd'hui à près de 1 100 mètres sans en avoir retrouvé d'autres pouvant être considérées comme exploitables.

Entre Eply et Pont-à-Mousson, à *Atton*, un quatrième sondage, après avoir recoupé le primaire à 740 mètres de profondeur, a trouvé, jusqu'à ce jour, trois petites couches, savoir : 1° 0,56 m. à 793 mètres, 2° 0,30 m. à 930 mètres, et 3° 0,55 m. à 1001 mètres. Comme dans les trois sondages précédents, le houiller traversé appartient sans conteste à l'étage westphalien.

On ne peut pas être aussi affirmatif pour un cinquième sondage, dit de *Laborde*, effectué un peu au sud de Nomeny.

Il a trouvé le primaire à 859 mètres, sous la forme d'argiles gréseuses, rougeâtres, dont l'épaisseur a été de 116 mètres. Ce n'est qu'à 975 mètres que le terrain houiller bien caractérisé, sous forme de grès et schistes, a été atteint. On a une petite couche de houille de 0,30 m., avec dégagement de grisou abondant à 993 mètres, et on est arrivé aujourd'hui à 1025 mètres sans nouvelles rencontres. L'aspect vert rougeâtre des strates houillières de ce sondage, et l'absence presque complète d'empreintes fossiles les différencient considérablement de celles que les quatre sondages précités ont recoupées.

Celles-ci qui sont, à n'en pas douter, de l'étage westphalien, appartiennent vraisemblablement aux couches *moyennes* (flambantes), ou aux couches *inférieures* (grasses) de Sarrebrück ; au contraire, celles de Laborde paraissent devoir être rangées dans les couches *supérieures*. Elles sont peut-être même stéphaniennes.

Un sixième sondage dit d'*Abaucourt*, un peu au Nord de celui de Laborde, facilitera les déterminations que ce dernier pourra laisser quelque peu imprécises.

Il vient d'entrer dans le primaire à 830 mètres de profondeur, et s'enfonce actuellement dans les *argiles rouges* occupant le toit du primaire. Bientôt (un peu après 900 mètres), il fournira des échantillons de houiller qu'il y aura intérêt à rapprocher de ceux de Laborde.

Les six sondages que nous venons de passer en revue sont les seuls qui aient atteint le terrain primaire jusqu'à ce jour.

On peut les grouper ainsi, en considérant la cote d'altitude à laquelle le toit du primaire y a été trouvé.

1° Région de la ligne anticlinicale principale :

Eply (— 480),
Atton (— 569) ;

2° Région septentrionale :

Lesménils (— 558),
Pont-à-Mousson (— 608) ;

3° Région méridionale :

Laborde (— 666),
Abaucourt (— 629).

Ce tableau fait mieux ressortir que toute autre indication, combien l'emplacement d'Eply, recommandé par M. Nicklès, était heureusement choisi.

En recoupant à moins de 700 mètres le terrain houiller westphalien, ce sondage a résolu au point de vue scientifique le problème de la recherche du prolongement du bassin de Sarrebrück en France, d'une façon particulièrement brillante.

Il fallait ensuite explorer ce terrain houiller pour rechercher s'il renfermait des ressources en charbon suffisantes pour justifier des travaux d'exploitation.

On a vu par ce qui précède que les résultats des recherches effectuées jusqu'à ce jour sont peu satisfaisants. Quant au sondage d'Eply lui-même, il a été interrompu à plusieurs reprises par une série de graves accidents qui ne lui ont pas permis d'atteindre une profondeur supérieure à 767 mètres à ce jour. Il va être continué.

En dehors des six sondages dont il vient d'être question, on en fait d'autres actuellement en Meurthe-et-Moselle, savoir :

1° Au voisinage de l'anticlinical principal prolongé vers l'Ouest :

Blénod (aujourd'hui à 300 mètres environ de profondeur, dans le keuper) ;

Jezainville (à 650 mètres environ, dans les grès vosgiens) ;

Greney (à 420 mètres environ, dans le keuper) ;

Martincourt (à 760 mètres environ, dans les grès bigarrés).

2° Au Nord de la région anticlinicale :

Vilcey (à 250 mètres environ, dans le lias inférieur).

3° Au Sud de la région anticlinale :

Nomeny (à 320 mètres environ, dans le keuper) ;

Belleau (à 470 mètres environ, dans le muschelkalk).

Brin (à 353 mètres dans le keuper inférieur).

Ce dernier sondage a recoupé la plus belle formation de sel gemme qu'on ait trouvée jusqu'à ce jour en Lorraine. On s'y attendait, car il est en plein dans le synclinal keupérien de *Sarreguemines-Nancy* que nous avons signalé plus haut.

L'intérêt que ce sondage présente spécialement, tient à sa situation très avancée vers le Sud de la région anticlinale d'Eply-Atton ; il fera connaître si le refoulement en profondeur du houiller qui a été constaté en Prusse et en Lorraine allemande, dans la partie méridionale du bassin de Sarrebrück, se continue en France avec les mêmes caractères.

F. VILLAIN.

LE CRYPTOL

(*Journal de l'Electrolyse*, **1905**, 7).

Le cryptol, fabriqué par la Société berlinoise du Cryptol, est une masse grenue, noire, composée de charbon, de carborundum, d'argile et de silicate, la composition exacte est tenue secrète. Pour les courants faibles, de haute tension, et pour l'obtention de températures peu élevées, cette société emploie, d'après ses brevets, un mélange de charbon et de silicates. Plus la tension est élevée, plus le grain du mélange est petit, et alors les corps conducteurs de deuxième classe doivent de plus en plus prédominer. Cette société construit un grand nombre d'appareils de chauffage, dans lesquels le cryptol est employé comme résistance.

PRODUCTION MONDIALE DU CUIVRE EN 1902, 1903 & 1904

(*Revista Minera*).

	1902 (tonnes)	1903 (tonnes)	1904 (tonnes)
Etats-Unis	294 297	311 536	349 866
Mexique	35 785	45 315	52 500
Espagne et Portugal	49 790	49 740	50 000
Chili	28 930	31 100	33 000
Japon	28 775	31 360	32 000
Australie	28 640	29 000	30 000
Allemagne	21 605	21 205	21 500
Canada	17 485	19 320	21 500
Russie	8 000	10 320	10 000
Colonie du Cap	4 450	5 230	7 250
Pérou	7 580	7 800	7 000
Norvège	4 565	5 915	6 000
Italie	3 370	3 100	3 250
Terre-Neuve	2 000	2 060	2 000
Bolivie	2 000	2 000	2 000
Autriche-Hongrie	1 500	1 385	1 500
Turquie	1 100	1 400	1 500
Divers	1 295	1 080	1 300
Totaux	542 167	578 876	632 166

L'Espagne qui, autrefois, occupait le premier rang parmi les nations qui produisent du cuivre, n'occupe aujourd'hui que le troisième.

PRODUCTION MONDIALE DU CUIVRE DE 1800 À 1904

	Production (tonnes)	Augmentation pour cent		Production (tonnes)	Augmentation pour cent
1801-1810	91 000	—	1861-1870	900 000	77
1811-1820	96 000	5	1871-1880	1 189 000	32
1821-1830	135 000	1	1881-1890	2 373 398	86
1831-1840	218 400	60	1891-1900	3 708 901	63
1841-1850	291 000	28	1901-1904	2 269 199	53
1851-1860	506 999	80			

EXPORTATION D'ESSENCE D'YLANG-YLANG AUX PHILIPPINES

(*Chemische Industrie*, **1905**, 184)

Parmi les différents produits d'exportation des Philippines l'essence d'ylang-ylang tient une place importante. En 1903 l'exportation de cette matière atteignait 123 182 dollars, ce qui, en comparaison de l'année précédente, accusait une augmentation de 50 %. L'expédition vers la France a augmenté dans le même rapport. L'essence d'Ylang-Ylang est considérée par quelques intéressés comme un parfum analogue à l'essence de roses, aussi comme sa production est relativement plus grande et son prix de préparation moins élevé, ce produit fait une concurrence dangereuse à l'essence de roses.

Les parfumeurs des Etats-Unis, auxquels l'an passé des maisons d'exportation de Manille ont adressé presque pour 10 000 dollars d'essence d'Ylang-Ylang utilisent cette essence dans quelques-uns de leurs extraits coûteux.

L'arbuste qui donne l'Ylang-Ylang est surtout développé aux Philippines. Pour obtenir une livre anglaise d'essence il faut traiter environ 75 livres de fleurs valant de 8 à 15 cents la livre. Les frais de fabrication s'élèvent à 4 dollars, tandis que le prix de vente varie de 40 à 50 dollars. La production ne couvre pas la demande.

IMPORTATION DE PRODUITS CHIMIQUES ET DE COULEURS A KOBE AU JAPON EN 1903

(*Chemische Industrie*, **1905**, 193).

L'importation totale japonaise en drogues, produits chimiques, médicaments, y compris l'alcool, a atteint en 1903, 6 712 051 yens contre 7 183 083 yens en 1902. De cette somme 54 % sont pour Kobe.

La part qui revient au commerce allemand pourrait être évaluée à près de la moitié. L'Allemagne apporte surtout des acides acétique, borique, salicylique, de l'antifébrine, de l'azotate basique de bismuth, du chlorhydrate de cocaïne, de la santonine, de la saccharine, du tanin, de la morphine, des bromure et iodure de potassium. Dans l'apport de l'alcool, du phénol, de la glycérine, du phosphore blanc et amorphe l'Allemagne a encore la part im-

portante. En général on ne peut pas citer de produit dont au moins une partie ne vienne d'Allemagne.

L'Angleterre amène surtout de la soude caustique et carbonatée, du carbonate d'ammoniaque et du chlorure de potassium. De France on envoie également de grandes quantités de chlorure de potassium. Les Etats-Unis alimentent le marché de paraffine. L'importation directe d'Osaka en ces sortes de produits représente 342 060 yens dont la moitié sont constitués par la soude tant caustique que carbonatée. Près de 200 000 yens de produits chimiques importés sont réexpédiés d'Osaka en Corée et en Chine.

L'importation des couleurs en 1903 qui a été de 7 728 656 yens accuse une augmentation de 2,2 millions de yens sur 1901 ; elle se fait en parties égales par Kobe et Yokohama. A Osaka 292 614 yens sont consommés par la fabrication de la laque.

En dehors de l'élévation de quelques unes de ces marchandises il n'y a rien de particulier à signaler à Kobe depuis 1901. Comme par le passé l'exportation allemande des couleurs se maintient en prépondérance, s'élevant à 91 % de la production totale des coulenrs d'aniline et 94 % pour les couleurs d'alizarine. Il faut remarquer que l'indigo artificiel est arrivé à faire 1 000 000 de yens. La valeur de l'importation à Kobe en 1903, pour l'Allemagne, représentait 45 % de l'importation totale en indigo à Kobe. Malgré un accroissement de droits du gouvernement japonais sur le tarif général pour l'indigo, qui doit être supprimé, des quantités notables d'indigo naturel ont été amenées des Indes anglaises et néerlandaises. Le produit artificiel allemand n'a rien à craindre pour l'avenir de la concurrence ; les teinturiers japonais ayant apprécié ses qualités de résistance.

LA FORGE IMPÉRIALE DE WAKAMATSU AU JAPON

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, 1031).

L'établissement dispose d'un outillage permettant de traiter l'acier Bessemer et l'acier Martin ainsi que de trains de laminoirs avec tous leurs services accessoires. En 1903 il a livré 35 000 tonnes de produits complètement fabriqués ; ceci est à remarquer d'autant plus que l'installation n'est pas encore terminée et que ce n'est qu'une partie de l'usine qui est en exploitation. La forge tire son minerai, partie des mines japonaises, partie des mines coréennes et aussi des mines chinoises pour une portion importante. Le charbon provient de trois mines qui lui appartiennent et qui se trouvent à près de 30 kilomètres de l'exploitation. La tonne de fonte revenait en 1902 à près de 78 francs, mais on espère que les frais pourront être diminués surtout par ce fait que les minerais chinois coûteux ne seront plus employés. On pense alors arriver à 60 francs. Dans ce prix on n'a pas compris les frais excessifs que l'entreprise a à supporter et les prix de revient réels doivent être plus élevés. Mais quand, comme on le suppose, le gouvernement japonais, qui aura dépensé 75 millions de francs d'installation, aura cédé à une société japonaise avec capital étranger, peut-être à la moitié du prix, les conditions pourront être plus favorables et la concurrence à la fonte étrangère pourra être sérieuse.

LE RIZ AUX ÉTATS-UNIS

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, 1033.)

La culture du riz a fait d'énormes progrès aux Etats-Unis. Alors qu'en 1899 250,25 milliers de livres avaient été produites sur 342 218 acres, en 1904 on a récolté 470 millions de livres sur 643 000 acres. L'extension de la culture a porté principalement sur les prairies de la côte du golfe de la Louisiane et du Texas. Il y a 15 ans, à peine obtenait-on un tonneau de riz dans cette partie du golfe qui touche au Texas. Maintenant il y a 30 moulins ayant une capacité de 20 000 tonneaux. La valeur du terrain a varié de 1/4 à 1 1/2 dollar par acre à 12 1/2 dollars.

La culture du riz paraît être d'une rémunération extraordinaire quand on compare les chiffres suivants : Pour bâtir une ferme on dépense (terrain, bâtisse, instruments) 32 500 dollars pour 1 000 acres. Les frais d'exploitation sont de 13 650 dollars par an. De 900 acres on tire par acre 45 *bushels* (presque 45 livres) vendus 85 cents chaque, soit 34 425 dollars.

Malgré cela la production n'est pas encore suffisante pour répondre à la consommation. En 1903 on a importé 178 000 livres et exporté 92 000 livres de sorte que le riz importé s'élevait à 86 000 livres. L'an dernier on importa 137 000 livres et exporta 138 000 livres, ce qui montrerait que la consommation locale est couverte. Ceci n'est pas le cas car dans l'exportation on compte les envois faits à Hawaï et Porto-Rico. Il y a beaucoup de terrains propres à la culture du riz et comme les méthodes peuvent être améliorées, que des machines peuvent être introduites, l'avenir de la culture du riz est encore envisageable très favorablement.

L'INDUSTRIE DES SUPERPHOSPHATES EN FRANCE

(*Chemische Industrie*, **1905**, 213).

L'obtention de superphosphate, et par suite l'exploitation des phosphates minéraux, ont, pendant l'année qui vient de s'écouler, pris de l'accroissement. Cette industrie commencée par les Anglais en 1842 en suivant le procédé de Liebig (traitement des os par l'acide sulfurique) fut installée de suite sur une grande échelle. En France les superphosphates étaient inconnus avant 1870, mais en 1880 au moment où cette industrie prit un pied solide en Eu-

rope elle se développa rapidement en France. Voilà la progression suivie par la consommation :

1855	50 000 000	kilogrammes
1860	100 000 000	»
1868	200 000 000	»
1880	400 000 000	»
1892	500 000 000	»
1897	750 000 000	»
1899	900 000 000	»
1904	1 400 000 000	»

La valeur de la quantité employée l'an dernier s'élève à 84 millions de francs; la consommation mondiale représente 360 000 000 de francs.

Pour la culture des céréales l'emploi des superphosphates est d'une importance spéciale. Pour une surface de culture de 14 millions d'hectares et une consommation moyenne de 300 kilogrammes par hectare on arrive à une consommation de 4 millions de tonnes de superphosphate. Une extension de la consommation est donc très possible, d'autant plus que l'Algérie et la Tunisie ont une forte production.

IMPORTATION DU NAPHTE EN GRANDE BRETAGNE EN 1904

(*Chemische Industrie*, **1905**, 235).

L'importation du naphte en Angleterre a subi une forte augmentation en 1904. Elle s'est élevée à 6 734 531 barils contre 6 443 882 l'année précédente. L'importation américaine n'a pas seulement surpassé l'importation russe mais elle a pris elle-même un grand essort passant en un an de 3 168 613 barils à 3 545 782 barils. La situation du commerce russe a été moins satisfaisante (à l'exception des huiles d'éclairage) ; l'augmentation n'a été que 75 304 barils. Voici du reste le détail :

	Total	Portion russe	Portion américaine
	gallons		
Pétrole brut	1 220 000	20 000	1 120 000
Huile d'éclairage	175 000 000	90 000 000	80 000 000
Huile de graissage	41 500 000	12 500 000	26 800 000
Gazoline	58 000 000	28 000 000	24 000 000
Pétrole de chauffage	9 000 000	2 000	8 800 000
Benzine de pétrole	12 000 000	200	5 800 000

LA SITUATION DU MARCHÉ DU SALPÊTRE AU CHILI EN 1904

(*Chemische Industrie* **1905**, 238)

Dans le compte-rendu annuel régulier sur la situation du marché du salpêtre au Chili le *Chemical Trade Journal* de Londres relate que certains mouvements produits en 1904 ne sont pas en harmonie avec les puissants facteurs qui régularisent le marché. Cette observation est motivée par ce fait que le salpêtre se vendait au commencement de juin à un prix élevé, 10,40 marks, alors qu'au moment de la plus forte demande on ne le facturait que 9,40 marks.

Au Chili, pour l'expédition, les prix de « franco à bord » subissaient les mêmes variations anormales. Quoique les conditions de vente aient été différentes, ce qui rend difficile de donner un prix d'estimation moyenne, on estime chez les spécialistes que le Cwt. pour 1904 valait 10 sh. 1 d. au lieu de 8 1/2 sh. 11 1/2 d. en 1903. Dans les ports comme Liverpool les moyennes ont été plus élevées. On voit donc que par suite de l'irrégularité des mouvements périodiques du prix en 1904, l'agriculture a été obligée de payer des prix plus élevés que la normale, ce qui a contribué à limiter la consommation. Pour cela la consommation en Europe a diminué de 27 070 tonnes l'an dernier. Quand la statistique anglaise a accusé une augmentation de 10 000 tonnes en 1904 cette quantité est à imputer aux fabriques d'explosifs. En France et en Autriche cette augmentation dans les fabriques d'explosifs est à évaluer à 15 000 tonnes.

Dans l'augmentation motivée par les industries des explosifs il faut voir naturellement une conséquence de la guerre russo-japonaise. Du côté de l'agriculture nous avons à enregistrer, au contraire, une diminution de consommation du salpêtre comme engrais d'environ 60 000 tonnes. En France on enregistre une augmentation de 39 670 tonnes, en Belgique de 22 840 tonnes ce qui peut être attribué à un développement de la culture de la betterave. En Italie la statistique accuse une décroissance de 50 %.

Dans les ports allemands on a compté en plus 29 580 tonnes. Les livraisons globales de 1904 sont de 1 421 480 tonnes contre 1 429 150 tonnes en 1903. Voici le tableau des répartitions

	1904	1903	Augmentation ou diminution
	tonnes	tonnes	
Production	1 540 150	1 466 986	+ 73 164
Expédition en Europe	1 179 146	1 149,413	+ 30 083
» aux Etats-Unis	265 767	265 823	— 56
» aux autres pays	35 476	25 672	+ 9 804
Total	1 480 739	1 440 958	+ 39 831
Consommation en Europe	1 112 580	1 439 650	— 27 070
» aux Etats-Unis	274 000	264 000	+ 10 000
» dans les autres pays	35 000	25 500	+ 9 500
» totale	1 421 850	1 429 150	— 7 570
Réserves au Chili au 31 déc. 1904	293 000	268 000	+ 25 000
» en Europe »	164 220	143 170	+ 21 050
En route pour l'Europe	518 080	510 920	+ 7 160
Quantité totale assurée	682 300	654 090	+ 28 210

Le nombre des exploitations s'élève à 92 dont 10 ont été mises en exploitation dans le courant de l'année écoulée, ce sont les installations de : Aurrera, Condor, Cota, Chile, Empresa, Hervatska, Los Pirineos, San Augustin, Trinidad et Victoria. De ces dix nouvelles exploitations on a retiré 300 000 tonnes. Quoiqu'il n'y ait plus au Chili un manque d'ouvrier comme autrefois, quelques exploitations ne sont pas en état de livrer les quantités voulues convenues par

le syndicat. Pour l'année courante du syndicat chilien (finissant au 31 mars 1915), on évalue à 36 millions de quintaux la quantité produite.

L'OR A FORMOSE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie.* **1905**, 1001.)

En 1904 on a retiré 1 800 000 yens d'or contre 1 000 000 en 1901. Les mines principales sont celles de Shozuiho, Kiasoseki, Botanko qui donnent en nombre rond 5 à 6 000 000 yens (2 fr. 58). On a trouvé de l'or dans d'autres endroits de l'île et l'on suppose que dans l'intérieur de l'île les montagnes renferment de riches gisements.



IMPORTATION LIBRE

DU CARBURE DE CALCIUM

AU CHILI

Une loi du 30 décembre 1904 déclare l'introduction du carbure de calcium libre de tout droit.

BIBLIOGRAPHIE

Les petits métaux (titane, tungstène, molybdène), par M. P. Truchot, Ingénieur-Chimiste. Petit in-8°. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). — Broché, 2 fr. 50. — Cartonné 3 fr. — Librairie Gauthier-Villars, Quai des Grands-Augustins, 55, Paris (VIe).

Les divers traités de Chimie industrielle ou de Métallurgie que possède actuellement la littérature scientifique ont paru négliger jusqu'alors l'étude des petits métaux, tels que le titane, le tungstène, le molybdène et le vanadium ; ces éléments n'étant présentés que d'une manière vague, incomplète et sans documentation précise.

Le but de cet ouvrage est de suppléer à cette lacune en donnant un résumé aussi parfait que possible de l'histoire du titane, du tungstène et du molybdène et de leurs intéressantes applications à l'industrie sidérurgique, pour l'obtention de divers aciers spéciaux.

Cet ouvrage ne comporte pas l'étude du vanadium, ce métal ayant été déjà présenté par M. Nicolardot dans un intéressant volume de la bibliothèque de l'*Encyclopédie*.

L'examen de chacun de ces petits métaux comprend une série de chapitres donnant :

1° L'historique et la minéralogie de l'élément étudié, les divers minéraux et minerais étant passés en revue ;

2° L'analyse des produits naturels ou industriels tels que rutile, wolfram, molybdénite ; ferrotitane, ferrotungstène, ferromolybdène : aciers spéciaux, etc.

3° Les divers procédés permettant d'enrichir les minerais et d'obtenir par voie métallurgique ou électrométallurgique le métal.

4° La production minière et le marché de ces minerais et produits spéciaux (rutile, wolfram, molybdénite, ferrotitane, ferrotungstène, etc.) ;

5° Les diverses applications du titane, du tungstène et du molybdène (métallurgie, céramique, analyse chimique, etc., principalement à l'industrie des aciers spéciaux.

Enfin l'ouvrage se termine par une bibliographie des ouvrages ou articles de revue, traitant de ces métaux, particulièrement au point de vue métallurgique.

Analyse chimique minérale qualitative et quantitative. Choix de méthodes, par Eug. Prost, docteur ès sciences chargé de cours à l'Université de Liège. Un volume in-8°, contenant 46 figures dans le texte. Prix relié : 12 fr. 50. Librairie polytechnique Ch. Béranger, éditeur, successeur de Baudry et Cie, Paris, rue des Saints-Pères, 15. — Liège, rue de la Régence, 21.

En rédigeant cet ouvrage, l'auteur a eu pour but de condenser dans le moins de pages possible, le *minimum* des connaissances d'analyse générale, qualitative et quantitative, indispensables à celui qui veut aborder l'analyse des produits minéraux : combustibles, minerais, sels, métaux, alliages, etc., *dont l'examen se présente le plus fréquemment dans la pratique.*

Comme les autres branches des sciences chimiques, l'analyse a réalisé dans ces dernières années des progrès importants. La perfection exigée aujourd'hui des produits de tout genre sortant des fabriques et usines, la nécessité toujours croissante de tirer parti des sous-produits ont obligé à modifier les méthodes de recherche et de dosage des divers éléments ; de plus en plus l'analyste devient le collaborateur de l'industriel.

Comme conséquence des progrès accomplis, nombre de réactions et de procédés quantitatifs sont passés à l'arrière-plan. L'électrolyse, par exemple, appliquée à la détermination de métaux tels que le cuivre, l'antimoine, le nickel, le cobalt, l'étain, permet actuellement de doser ces éléments avec une telle précision, que la plupart des autres modes de dosage ne sont plus guère utilisés qu'en l'absence du matériel nécessaire à l'exécution du procédé électrolytique.

Bien qu'il s'agisse d'un ouvrage élémentaire, l'auteur a fait entrer en ligne de compte l'étude de quelques métaux plutôt rares, tels que le molybdène, le tungstène, le vanadium, etc., qui présentent un certain intérêt pour la métallurgie du fer.

D'autre part, dans la partie consacrée aux métalloïdes, seuls, les genres de sels qui se rencontrent dans les produits minéraux les plus répandus ont été examinés.

Technisch-Chemisches Jahrbuch, 1903, von Dr Rudolf Bied Jermann, avec 36 figures dans le texte. Prix : 15 marks. Editeurs, Fr. Vieweg et fils, Brunswick, 1905.

Cette année comme les précédentes, ce volume indique toutes les découvertes et publications effectuées pour l'année 1903 dans la grande industrie chimique. Toutes les branches sont ainsi passées en revue. L'ouvrage se termine par la liste des brevets pris sur ces matières en 1903.

Manuel du montage des lignes de tramways électriques, par H. Desforges, éditeur, 39, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe), 1 vol. in-12 avec 60 fig. et pl. 1905. Broché : 2 fr. 50. Relié percaline, 3 francs.

Les travaux de Millon sur les Blés, par M. A. Balland, pharmacien principal de 1re classe. — Henri Charles Lavauzelle, éditeur, Paris, 10 rue Danton.

M. A. Balland, vient de prendre sa retraite sans avoir été pharmacien-inspecteur malgré ses nombreux travaux qui l'ont classé au premier rang des pharmaciens militaires. Ses recherches bien connues l'avaient amené à nous donner il y a trois ans un volume important « La Chimie alimentaire dans l'œuvre de Parmentier ». Aujourd'hui c'est un nouvel hommage qu'il rend aux travaux scientifiques des *Pharmaciens militaires francais*, en réunissant en un volume de 316 pages « Les travaux de Millon sur les Blés ».

Millon l'ami et le contemporain du fondateur du *Moniteur Scientifique* appartenait à cette race de chimistes de la grande époque qui a pu faire dire à Wurtz dans un élan d'enthousiasme et oubliant un peu les voisins, que la chimie était une science française. Grâce à M. Berthelot elle est devenue une science allemande.

A cette époque les leçons des maîtres de la chimie étaient si entraînantes que l'on voit Millon sorti le premier du Val-de-Grâce au concours comme chirurgien militaire en 1834, abandonner en 1837 le service de la chirurgie pour suivre la pratique de la pharmacie militaire qui devait lui donner un laboratoire complet et bien monté.

On connaît et l'on en trouvera dans ce volume l'énumération, ses recherches de chimie pure. Son *Annuaire de Chimie* en collaboration avec Reiset l'avait fait connaître pour être très au courant des travaux scientifiques de l'Etranger. Mais comme pharmacien militaire il dut porter son attention sur les approvisionnements de l'armée et c'est ainsi qu'il fut amené à ses études sur les Blés, disséminées un peu partout et que M. Balland a réuni en un volume. On y trouvera une foule de renseignements que des auteurs peu au courant de la littérature croient ne remonter qu'à quelques années.

PETITES NOUVELLES

Les Maisons : Dubosc Frères, Œsinger et Cie, Coëz, Langlois et Cie, Jules Siegfried fils et Cie, du Hâvre, Alph. Huillard et Cie, de Suresnes, Loutrel et Champy, de Croisset-lès-Rouen, viennent de fusionner sous le nom de **Compagnie Française des Extraits tinctoriaux et tannants,** au capital de 7 500 000 francs, ayant son siège social, 83, boulevard de Strasbourg, au Havre.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

CHIMISTE, 40 ans, 15 ans de pratique industrielle, connaissant Huilerie, Savonnerie, Stéarinerie et Epuration des Corps gras, Pétroles et Hydrocarbures, cherche situation en France ou à l'Etranger.
Références de premier ordre.
Ecrire : M. F. D. Bureau du Journal.

CHIMISTE, 29 ans, excellentes références, cinq ans de pratique dans la teinture et l'impression, désire situation dans industrie analogue en France ou à l'Etranger.
Ecrire : L. V. Bureau du Journal.

CHIMISTE DIPLOMÉ, 25 ans, 4 ans de pratique industrielle, cherche situation en France et à l'Etranger.
S'adresser au Bureau du Journal, aux initiales S. S. S.

UN CHIMISTE ayant fait son doctorat à Rome et connaissant particulièrement la chimie agricole et celle des essences, cherche une place.
S'adresser à M. Ernest PLATE, à Bari (Italie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur et Chef de Fabrications et de Laboratoire dans plusieurs branches de la Grosse Industrie Chimique, Acide Sulfurique, Nitrique, Sulfates Métalliques, Engrais Chimiques, Savonnerie, Distillation du Bois et Dérivés, Résines, Térébenthines et traitement de ses sous-produits, etc., etc., très au courant des installations d'Usines et application électrique, force lumière électro-métallurgie. Cherche situation analogue.
A. S. V., 63, Bureau du Journal.

La SOCIÉTÉ SCULPTRIX C° L^d^, à Naples, Via Municipio, 18, désire se mettre en rapport avec des industriels intéressés pour l'exploitation industrielle ou pour la vente de son brevet français N° 310915, concernant « MACHINE pour la REPRODUCTION MULTIPLE D'ŒUVRES D'ART PLASTIQUES ». On peut voir des objets en marbre, qui sont faits avec la Machine brevetée, et même des photographies de la Machine.
Pour renseignements, s'adresser à la SOCIÉTÉ SCULPTRIX C° L^d^, à Naples, Via Municipio, 18, ou à M. SCHMEHLIK, Ingénieur-Conseil, à Berlin, Lankwitzstrasse, 2.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

NOVEMBRE 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'OCTOBRE 1905
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE NOVEMBRE 1905
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

RÉGIME DOUANIER DES SOUFRES

Pour compléter ce qui a paru dans le *Moniteur scientifique*, nous publions ci-dessous le rapport présenté par M. Gamard, à la Chambre syndicale des produits chimiques.

Plusieurs de nos adhérents ont signalé à notre Chambre syndicale les difficultés qu'ils éprouvent pour recevoir en franchise de droits les soufres bruts, matière première de leurs industries.

L'Administration de la douane a pu s'émouvoir des quantités importantes de soufre brut qui viennent d'entrer récemment en France, mais elle n'a pas songé que c'est l'époque de livraison de marchés antérieurs, destinés à alimenter nos raffineries de soufre, qui se préparent en hâte à transformer ce soufre brut en fleur de soufre sublimé demandée par la viticulture, qui l'emploiera en quantité considérable à la première éclosion des bourgeons et en continuera l'emploi pendant toute l'année pour se préserver ou combattre le terrible fléau de l'oïdium et du mildew.

Cette difficulté, récemment soulevée, provient d'une interprétation inexacte de l'article 189 du tarif des douanes ainsi conçu :

Soufre	non épuré, y compris minerais, pyrites.	exempt.
	trituré, épuré, raffiné ou sublimé . .	3 fr. 2 fr. 55

Toute la discussion porte sur le mot *épuré*.

Il est de toute évidence que le législateur a entendu frapper d'un droit le soufre ayant subi une transformation par une épuration industrielle.

Les diverses expertises faites sur les échantillons prélevés par la douane ont reconnu que ces soufres étaient bien du soufre brut, tel qu'on le reçoit du lieu d'origine.

Si la douane a persisté dans ses revendications, cela tient à ce qu'à l'analyse ces soufres titrent 99 %, cet état de pureté est pour l'Administration une apparente justification de sa demande.

Or, le soufre existe dans la nature à l'état natif, plus souvent à l'état amorphe, en masses opaques plus ou moins volumineuses, pur, ou mélangé de matières terreuses, en dépôts considérables appelés solfatares, qui abondent près des volcans en activité et à la proximité des cratères des volcans éteints.

Ce sont ces immenses dépôts qui sont exploités d'une façon assez rudimentaire; le minerai déposé dans des récipients est chauffé, entre en partie en fusion ; les matières étrangères au soufre tombent ou surnagent et le soufre fondu est recueilli hors des fours à un état plus ou moins pur, suivant les soins qui ont procédé à son extraction.

C'est cette opération qui donne le *soufre brut*, connu dans le commerce, suivant son aspect, sous le nom de soufre de 1re, 2e, 3e belle et qu'on expédie en quantité considérable, la plupart du temps en vrac, dans toutes les parties du monde.

La Sicile étant pour ainsi dire la seule contrée d'exploitation active du soufre, il en est résulté la formation d'un groupe syndical, dont les acheteurs sont tributaires, et par conséquent une élévation des prix.

Mais, on vient de découvrir en Amérique, dans la Louisiane, des filons de soufre qui se trouvent à une assez grande profondeur ; l'exploitation, en raison de la nature du sol mouvant, ne permet pas d'extraire ce soufre par les procédés ordinaires. On l'obtient de la façon suivante : Après avoir creusé des puits dont la profondeur atteint 100 mètres, on lance dans ces ouvertures de la vapeur surchauffée ; le filon étant atteint, la matière se liquéfie et le soufre est amené au sol au moyen de pompes.

Si le procédé diffère du procédé sicilien, il n'en est pas moins exact que cette façon de recueillir le soufre ne peut être considérée comme une épuration.

Ce soufre ainsi obtenu est semblable à celui de Sicile et impropre aux usages journaliers ; il faut qu'il subisse l'opération du raffinage pour être accepté dans le commerce.

C'est donc bien du soufre brut dans toute l'acception du mot ; il ne peut y avoir aucune hésitation à le reconnaître. Le soufre brut, quel que soit son titre de pureté, est toujours présenté en morceaux concassés irréguliers, provenant des brisures du soufre retiré des fours sur les lieux de production, et ce soufre, malgré sa pureté apparente, ne peut en aucun cas concurrencer nos raffineries françaises, puisque ce sont précisément ces raffineries qui achètent ce soufre pour le purifier par une distillation, en le transformant en soufre en canons ou en fleur de soufre sublimé qui, seul, peut convenir à la viticulture, en raison de sa légèreté et de l'état moléculaire dans lequel il se trouve, qui lui permet d'adhérer aux végétaux sur lesquels on le projette.

Le soufre brut, quelle que soit son origine, est aussi la matière première d'un grand nombre d'industries chimiques. Je vous citerai d'abord la fabrication de l'acide sulfurique, produit dont l'abaissement de prix et l'augmentation de consommation qui en résulte est, suivant une parole de l'illustre Dumas, une source de richesses pour un pays auquel il apporte la prospérité et la fécondation du sol. La préparation des superphosphates démontrent cette vérité.

Le soufre brut est encore utilisé pour la fabrication du sulfure de carbone si nécessaire à l'industrie du caoutchouc, pour celle du sulfure de potasse, pour la fabrication de l'outremer, découverte éminemment française, car elle résulte d'un travail analytique exécuté par Vauquelin, en 1814, sur une matière bleue trouvée dans la démolition d'un four à soude à Saint-Gobain et dont la fabrication industrielle, établie en 1827 par Guimet en France, a pris un essor considérable si fortement concurrencé par la fabrication allemande.

Enfin, nous avons la question du raffinage, industrie également créée en France, et dont les produits universellement appréciés font l'objet d'une exportation considérable.

Ces usines ne s'occupent absolument que de la transformation du soufre brut en soufre raffiné qu'elles livrent, soit en pains ou en canons, pour la fabrication des allumettes et de la poudre, soit en fleur de soufre sublimé, destiné à l'agriculture, le soufre brut ou raffiné, même finement pulvérisé, ne pouvant convenir aux exigences de la consommation.

Tels sont les arguments qui nous autorisent et nous font un devoir d'appuyer la juste revendications de nos adhérents auprès des Pouvoirs publics.

Conclusion

Le soufre brut importé en masses, quelle que soit son origine, doit être exempt.

Tout autre aspect du soufre, moulé en pains réguliers, en canons, moulu ou trituré, sublimé, doit acquitter les droits, puisque ces soufres ont été transformés par une opération industrielle.

LE CAMPHRE ARTIFICIEL

Par **A. Frédérick Collins.**

(*Merck's Report* pour février **1904**.)

En thèse générale, toutes les huiles essentielles et les composés qui s'y rattachent sont de la famille du terpène ; c'est-à-dire que ce sont des hydrocarbures. On a fait récemment la découverte à Port-Chester que, par l'introduction du groupe carboxyle dans la térébenthine, on obtenait facilement deux nouveaux composés faciles à transformer en camphre. On se rend assez facilement compte de cette tranformation quand on se rappelle que la térébenthine, qu'on obtient abondamment d'un pin qui pousse dans nos propres forêts du Sud, est considérée au point de vue chimique comme étant $C^{10}H^{16}$ alors que le camphre, provenant directement de l'arbre à camphre de Formose, a pour formule $C^{10}H^{16}O$; c'est-à-dire que la térébenthine ne diffère du camphre que par un atome d'oxygène. La térébenthine s'obtient du pin à peu près de la même manière qu'est recueillie la sève de l'érable. En réalité, c'est la sève du pin distillée et purifiée.

En introduisant un carboxyle dans le pinène, qui est le principal constituant de la térébenthine française et américaine, on forme les deux nouveaux composés, l'oxalate et le formiate de pinyle. On peut, par des moyens chimiques simples, les transformer en camphre. L'oxalate donne du camphre par distillation avec la vapeur d'eau en présence d'un alcali ; le formiate dans les mêmes conditions donne le camphre bornéol qui est un hydrate du produit recherché et donne du camphre par simple oxydation.

En outre de ce qu'on peut le transformer facilement en camphre pur, le camphre bornéol est un constituant de beaucoup d'huiles essentielles naturelles et de parfums. On le trouve en petite quantité dans la nature et sur le marché il est coté environ 10 dollars (50 francs environ) la livre (453 grammes). Après près de deux ans de recherches expérimentales dans le laboratoire, le procédé donna de telles promesses de résultats pratiques, qu'on décida de construire et de mettre en marche une petite installation commerciale. Ce projet fut mis à exécution à l'annexe de la Ampère C°, située aux chutes du Niagara. Une petite usine, capable de produire aux environs de 100 livres de camphre par jour, fut construite et fonctionna pendant près d'un an. Ce fut d'après les données fournies par cette petite exploitation qu'on projeta, bâtit et mis en train l'installation actuelle.

Dans des bacs à réaction, chauffée par circulation de vapeur entre doubles parois, on met de l'huile de térébenthine environ 1 000 kilos, avec de l'acide oxalique anhydre. Le résultat de cette réaction est de l'oxalate et du formiate de pinyle. Après cette opération, le produit qui est liquide est refoulé par des pompes dans une série d'alambics. On les distille alors avec la vapeur en présence d'un alcali ; il se forme aussitôt du camphre ordinaire et du camphre bornéol qui se dissolvent dans les produits huileux de la réaction. On fractionne par distillation ces produits huileux pour extraire le camphre et le bornéol. Après que les huiles à odeurs agréables ont passé, le camphre et le bornéol passent à leur tour avec la vapeur et sont précipités dans le condenseur en une masse blanche ressemblant quelque peu au riz bouilli. Ce produit brut est alors envoyé dans un filtre-presse par l'air comprimé et bien lavé pour enlever toute trace d'huile. On le verse alors dans les bacs d'oxydation où le bornéol se transforme en camphre ordinaire.

La masse est alors transférée dans une machine centrifuge à rotation rapide, qui sépare, en les rejetant, les liquides oxydants, et le camphre étant plus lourd reste à un état relativement pur. Toutefois il est souillé par les composés oxydants de sorte qu'il ressemble à du sucre brun clair. Après avoir été enlevé de ce séparateur, on le met dans un grand bac à sublimer à double parois entre lesquelles circule de la vapeur. Dans ce récipient, une légère chaleur le débarrasse de l'eau qu'il peut contenir, puis on élève la température jusqu'au point d'ébullition du camphre. On projette alors à la surface du bac un violent courant d'air qui souffle le camphre dans une chambre de condensation où il tombe sous forme de cristaux pareils à des flocons de neige.

Le bac à sublimer et sa chambre de condensation sont arrangés de telle sorte que depuis le moment de l'introduction du camphre brut jusqu'à la fin, il n'est pas touché une seule fois par les mains. Il est transféré mécaniquement dans des barils garnis de papier, ce le qui garantit de la poussière et des matières ou des impuretés extérieures. Le rendement par ce procédé est d'environ 25 à 30 °/₀ du poids de térébenthine employée. En outre du camphre, il se forme un certain nombre d'huiles légères, dans ce procédé, qui existent aussi dans la nature ; à savoir, la dipentine, huile de citron, huile de limon et un certain nombre d'autres terpènes naturels et d'huiles essentielles. Le procédé de la fabrication authentique du camphre dure environ 15 heures.

On ne sait généralement pas qu'en Amérique on emploie seulement environ le quart du camphre en médecine. Les trois autres quarts sont consommés dans les arts, le camphre étant largement employé dans la fabrication du cuir artificiel, du celluloïd, du coton poudre, des pellicules photographiques, etc. Le camphre artificiel, ou plutôt le camphre de synthèse, car il n'est aucunement artificiel, ni différent du produit naturel de l'arbre, nous promet la réduction de prix de cette importante substance. C'est un heureux rival pour le monopole du Japon sur les marchés du monde. Il est fabriqué par l'« Ampère Electrochemical », C° à Port-Chester, N,-Y.

DÉCOUVERTE

DE SOURCES DE PÉTROLE

A NYANGELLA (Indes portugaises)

(*Chemische Industrie* **1905**, 238)

A Nyangella, district d'Inhambane, on a découvert des sources de pétrole.

Des analyses très avantageuses ont amené la création de cinq sociétés et des percements de puits ont commencé : on compte la *Cape Inhambane Oil and Mineral Deposit C°* avec un capital de 50 000 £, la *Nyangella Oil Syndicate of Johannesburg* et la *Transvaal Oil Wells C°* avec un capital de 30 000 £, enfin la *Pietermaritzburg C°* avec 30 000 £ et la *Delagoa Bay Cie*.

De l'opinion des spécialistes de la tonne on peut tirer 450 litres. Les forages n'ont eu lieu que sur 12 mètres de profondeur ; *la Transvaal Oils Wells C°* a apporté un perforateur à diamant pouvant aller à 182 mètres.

On a l'intention de conduire le pétrole dans des tubes jusqu'à Inhambane oú il serait raffiné.

A Lourençao Marques on installe une fabrique de paraffine.

INDUSTRIE DE L'OR ET DU PLATINE

EN RUSSIE

(*Trade Report*, **1904**, 887).

Si nous considérons la production de l'or en Russie pour 1903, qui est 1 134 000 onces, l'empire Moscovite est le quatrième pour l'importance de la production de l'or et il fournit 7 % de la quantité d'or totale obtenue dans le monde entier. Une compagnie australienne était en train de prospecter une grande bande de terrain en Mandchourie quand la guerre a éclaté. On fait des grands efforts dans le district de l'Oural pour développer cette industrie.

On travaille depuis 1870 dans la vallée de la rivière Ivalo, à Kultana, à mi-chemin entre l'océan Arctique et le golfe de Bothnie, mais bien que le minerai soit considéré comme riche (1,96 à 3,25 gr. par mètre cube), cette mine n'a fourni jusqu'à 1899, soit pendant 29 ans, que 55 000 £.

Le district aurifère Finnois est une plaine d'environ 30 milles de long sur 10 milles de large. Les plus riches trouvailles ont été faites près de Hangasojà, sur un affluent méridional de l'Ivalo. On aurait broyé du minerai provenant de veines donnant 67,7 ; 78,7 ; 217,4 et même 289,6 gr. par tonne, toutefois jusqu'à présent les résultats financiers ne paraissent pas très forts. La quantité de platine extraite en 1903 a été un peu inférieure à 6 tonnes (366 pounds contre 374 en 1902). Une quantité insignifiante fut travaillée en Russie. Le reste fut envoyé à l'étranger à l'état brut ou purifié. Une moitié alla en Angleterre au lieu de 1/5 en 1901. La demande pour le platine augmente continuellement pour la bijouterie, la chimie et les appareils d'essais.

COMPOSITION & EMPLOIS DE L'HUILE

VOLATILE DE BACKHOUSIA CITRIODORA VENANT DU QUEENSLAND

(*Bulletin of the Imperial Institute*, III, p. 11, **1905**).

L'*Imperial Institute* reçut en 1903, par l'intermédiaire du *Commercial Intelligence Branch of Board of Trade*, une demande d'enquête pour savoir si on pouvait trouver en quantité suffisante pour le commerce « l'huile essentielle du *Backhousia Citriodora* » et dans ce cas à quel prix on pouvait l'obtenir.

D'après les résultats de l'enquête auprès des commerçants en huiles essentielles, tant en Angleterre qu'à l'étranger, on acquit la conviction que, bien que cette huile ressemble comme composition à celle des joncs odorants et soit particulièrement riche de la substance odorante, le citral, aucune grande quantité n'avait jusqu'à présent été présentée sur le marché. Dans ces conditions on croyait qu'il était utile d'attirer l'attention des autorités du Queensland, où cette plante pousse, paraît-il, en grande abondance, sur la valeur de l'huile et sur la possibilité de s'en servir comme source de citral, qui est en ce moment très demandé.

En conséquence un rapport sur ce sujet fut envoyé au *Department of Agriculture of Queensland* dans lequel on demandait si on pouvait entreprendre la fabrication de cette huile dans le pays. On obtint la réponse suivante :

« On trouve le *Backhousia Citriodora* en abondance sur la côte entre Brisbane et Gympie, mais la distillation d'huiles essentielles est une industrie qui n'est pas encore exploitée dans le Queensland. On ne peut donc pas fixer un prix pour la vente de cette huile. Mais si vous pouvez nous envoyer des renseignements supplémentaires sur la valeur de cette huile à Londres et sur les quantités probables qui seront demandées, nous ferons savoir et nous répandrons ces renseignements dans l'espoir de donner un encouragement à la création de distillations d'huiles essentielles en quantité commerciales ».

Comme il était impossible de dire exactement quelle valeur commerciale pourrait avoir cette huile

et quelle en serait la demande sur le marché, on proposa d'en faire distiller une petite quantité dans le Queensland et de l'envoyer à l'*Imperial Institute* pour qu'il l'examine et l'évalue au point de vue commercial. En conséquence de cette demande, un échantillon fut envoyé à l'*Imperial Institute* et fut examiné par le *Scientific et Technical Department*.

EXAMEN CLINIQUE

L'échantillon envoyé consiste en un liquide jaune verdâtre qui était légèrement trouble à cause de la présence d'une petite quantité d'eau. Cette dernière se sépara facilement en laissant reposer le liquide produit, donnant une belle huile transparente ayant une forte odeur de citral.

L'huile est miscible avec l'alcool à 80 °/₀ en toutes proportions, et complètement soluble dans 2,25 fois son volume d'alcool à 70 °/₀. En distillant 100 centimètres cubes de cette huile, on obtint le fractionnement suivant :

Portion passant à 212°-219° . 10 cent. cubes

(dont 1 centimètre cube d'eau).

Portion passant à 219°-226° .	70	»
» » à 226°-231° .	10	»

Ces deux portions consistent surtout en citral qui bout de 224° à 228°.

Perte et résidu . . . . . . 10 cent. cubes

Les constantes physiques de l'huile brut sont :

Densité à 21°	0,8903
Indice de réfraction à 22°	1,4940
Pouvoir rotatoire dans un tube de 100 millimètres	Nulle

On détermina la quantité de citral contenue dans l'huile par le procédé au bisulfite, et on trouva 93,5 °/₀.

Ces résultats montrent que cette huile est la source la plus riche connue de cette substance odorante appelée citral, puisqu'elle contient 93,5 °/₀ de cette substance alors que le jonc odorant des Indes, qui est à l'heure actuelle la source principale du citral, n'en contient que de 70 à 80 °/₀.

Les résultats analytiques que nous venons de donner concordent tout à fait avec ceux donnés pour un échantillon d'huile de Backhousia Citriodora examiné en 1888 (*Schimmel's, Berichte*, 1888, I, p. 20), et qui avait 0,900 comme densité et consistait principalement en citral. La concordance de ces deux résultats à 17 ans de distance, semble indiquer que la richesse de cette huile en citral, est une de ses caractéristiques.

EVALUATION COMMERCIALE

Quelques échantillons de cette huile furent soumis à deux maisons commerçantes en huiles volatiles pour l'évaluation commerciale, après qu'on les eut informées des résultats de l'analyse chimique.

L'une de ces maisons déclara que cette huile vaudrait autant que l'huile pure extraite des joncs odorants, c'est-à-dire 7 pence par once (28,35 gr.) rendue à Londres, alors que l'autre disait qu'on pourrait la vendre sur le marché de Londres au prix de 9 pence à 9 pence 1/2 l'once. Il est probable que, si on pouvait alimenter régulièrement le marché avec de l'huile ayant un aussi fort pourcentage de citral que les échantillons qu'on nous a remis, on pourrait atteindre le prix supérieur indiqué plus haut.

On peut avoir une idée de la demande qu'il y a sur le marché pour les huiles qui contiennent du citral d'après les chiffres ci-dessous. Ces chiffres se rapportent à l'exportation de l'huile de jonc odorant des côtes du Malabar dans l'Inde. Cet endroit est pour l'instant le principal centre de production de cette denrée :

Années	Récipients
1900-1901	1 933
1901-1902	2 322
1902-1903	2 807

Chaque récipient contient approximativement 2 gallons (9,086 livres).

En outre les établissements des Détroits produisent environ 200 gallons (908,600 litres).

Par suite de ces renseignements, il semble que l'on doive étudier la possibilité de la distillation sur une échelle commerciale du Backhousia Citriodora.

EXAMEN DU COTON CULTIVÉ
DANS LES COLONIES DE L'AFRIQUE DU SUD

(*Bulletin of the Imperial Institute*, III, p. 26, **1905**).

Dans le but d'appuyer les efforts qu'on tente pour faire prendre le coton poussant dans les diverses colonies et dépendances, on a envoyé à l'*Imperial Institute* des échantillons des Colonies Sud Africaines. Le but de cet article, est de donner les résultats de l'analyse de ces échantillons, d'indiquer autant que possible jusqu'à quel point l'Afrique du Sud est favorable à la culture du coton, et l'avenir de cette culture dans les diverses colonies.

LE TRANSVAAL

Il pousse dans le bas Transvaal, à l'état sauvage, une variété de Gossypium herbaceum qui est cultivé par les indigènes dans les districts du Nord et de l'Est. Le *Department of Agriculture of Transvaat* s'occupe de l'extension de la culture du coton, et on fait des essais pour se rendre compte si le climat est favorable, et s'il est possible d'obtenir des résultats rémunérateurs avec les produits exotiques ou indigènes. On a distribué parmi les cultivateurs des échantillons de coton Egyptien, Indien, Américain, pour faire des essais dans de petites pièces de terre. La question de la main-d'œuvre offre des difficultés pour l'établissement de l'industrie cotonnière, mais on est en train d'étudier très attentivement cette question.

Le ministère de l'agriculture du Transvaal a envoyé à l'*Imperial Institute* des échantillons de six espèces différentes de cotons. Ils ont été examinés par la Section technique et scientifique, et soumis à l'appréciation d'experts au point de vue de leur valeur

commerciale. Nous donnons ici un résumé des rapports qui ont été fournis dans ces recherches.

N° 473, 1904. — Cet échantillon a été cultivé à Madelâne, dans le Transvaal Oriental. On mentionne que ce coton n'est pas originaire du Transvaal, mais qu'il pousse à l'état sauvage dans les parties les plus chaudes de la Colonie du Cap.

L'échantillon consistait en coton non égrené, dont la fibre était très adhérente à la plante, cette dernière étant petite et pourvue de poils tombants courts et rapprochés. La couleur était généralement blanche sauf des taches peu abondantes de couleur brun clair. Ses soies étaient dures, grossières et courtes, la longueur variant de 0,6 d'inche à 1 inche (25 millimètres).

On enleva à la main avec précaution une petite quantité de fibres de l'échantillon, puis une portion de l'échantillon fut envoyée à des commerçants, ainsi que les fibres, pour être évalués au point de vue commercial. On donna comme valeur marchande aux fibres un prix de 5 pence la livre (453 grammes), tandis que le coton non égrené était estimé de 3/4 à 1 penny. Le coton « moyen Américain » cotant à la même date 6 3/4 pences la livre.

N° 477, 1904. — On a recueilli cet échantillon et les quatre suivants dans le Zontpansberg District. Ce coton était de couleur crème, rude au toucher, de bonne force et 1 à 1,2 inche de longueur. Les commerçants ont déclaré que la matière était propre, de bonne couleur, à fibre courte et rugueuse. La valeur en serait d'environ 5 pence par livre (au 29 octobre 1904), l'« Américain moyen » étant coté 5,3 pence la livre.

N° 478, 1904. — Cet échantillon de coton égrené était rugueuse au toucher, d'une couleur brun rouge pâle avec des taches parsemées plus foncées. La plus grande partie des fibres avaient de 1,3 à 1,5 inche de long; mais une petite quantité du coton, surtout les portions de couleur plus pâles ou complètement blanches, avaient une longueur de 1 à 1,2 inche. Les commerçants ont estimé ce produit à 4 1/2 pence (29 octobre 1904).

N° 479, 1904. — Cet échantillon de coton égrené était d'une couleur brune pâle, mais avec des parties blanches. La longueur des fibres était irrégulière et variait de 0,9 à 1,4 inche. Les commissionnaires l'ont estimé à 5 pence par livre (29 octobre 1904).

N° 567, 1904. — Cet échantillon a été récolté sur le coteau Est de la Woodbush Mountain, dans le District de Zontpansberg. Il consiste en environ 1/4 d'once de coton égrené, mais contenant encore un peu de graines qui étaient noires et lisses avec une touffe de poils courts verdâtres. Le coton était de couleur crème, doux au toucher et de 1,4 à 1,6 inche de long.

Les commissionnaires ont déclaré que la fibre du coton était longue et forte, mais n'était pas très soyeuse. Le produit était de qualité supérieure et valait environ 7 1/2 pence la livre (29 octobre 1904).

Depuis cette estimation le coton « Moyen Américain » a été coté sur le marché de Liverpool à 5,30 pence la livre. Il est donc évident que ce coton du Transvaal est d'excellente qualité.

N° 725, 1904. — Cet échantillon était étiqueté « Coton indigène envoyé par M. Reid, Zontpansberg » et consistait en environ 4 onces de coton égrené. Quelques graines qui se trouvaient encore dans l'échantillon, étaient de couleur brun foncé, un peu flasques et avaient une touffe brun pâle à l'extrémité pointue. Le coton était de couleur brun rougeâtre, assez grossier, de longueur irrégulière variant de 0,9 à 1,4 inche. Les commissionnaires ont déclaré que la matière était à fibres courtes, rudes, et peu utilisable. Ils l'estimèrent à environ 3 3/4 pence la livre (29 octobre 1904).

Il est hors de doute que tous ces cotons pourraient être améliorés par des méthodes de cultures soignées. Les irrégularités qu'on rencontre dans la fibre, qui sont surtout très marquées dans les numéros 478, 1904 et 479, 1904, pourraient être supprimées par un procédé de sélectionnement des graines, et de cette façon on augmenterait la valeur du coton d'une manière considérable.

Un autre échantillon de coton, provenant de plantes sauvages du Zoutpansberg District, fut soumis à l'*Imperial Institute* par le secrétaire de la « Central South Lands and Mines Limited », qui a déclaré qu'il y a de grandes surfaces de terres arables dans le Zontpansberg District, possédant une masse d'eau sous-jacente qu'on pourrait faire venir à la surface pour les besoins de l'irrigation.

L'échantillon consistait en coton non égrené, et contenait de nombreux fragments de feuilles et de balle. La couleur des graines variait du brun clair au brun foncé ; elles étaient légèrement molles. Le coton était blanc avec des taches occasionnelles blanches. Il était convenablement doux au toucher, de bonne force, et de 1 à 1,3 inche de long.

Les experts commerciaux ont déclaré que la fibre était d'une nature semblable à celle du coton brut du Pérou. Ils ont estimé le produit égrené à 5,70 pence par livre (29 octobre 1904).

A propos des cotons du Transvaal on peut mentionner le curieux échantillon de soi-disant « coton sauvage », venant de cette colonie et envoyé à l'*Imperial Institute*, en juin 1904, par le secrétaire de la « British Cotton Growing Association », avec prière d'examiner.

Le « coton » était très rude et grossier, fort peu solide et cassant, d'aspect semi-transparent, et de 1 à 1,2 inche de long. Examiné au microscope on constata que la fibre consistait en un tube creux à parois relativement mince, ne présentant pas l'aspect tortillé caractéristique du vrai coton. La fibre était en outre bien plus large que celle du vrai coton.

La différence entre cette matière et le coton ordinaire se manifestait encore dans sa composition chimique. On trouva que le pourcentage de cellulose de la fibre atteignait seulement 77,3 %, alors que le vrai coton atteint habituellement de 95 à 96,5 %.

Les graines étaient petites, lisses, de couleur brun pâle et de forme triangulaire.

Etant donné que cet examen avait montré que la fibre et la graine différait largement de celles du coton ordinaire, on pensa qu'il était intéressant de rechercher l'origine botanique de cette matière. On envoya donc un spécimen au directeur du *Royal Gardens*, à Kew, qui le reconnut pour le produit de l'*Ipomœa allivenia*. Cette fibre ne se rapproche donc pas du vrai coton (*Gossypium species*), mais vient d'une plante très différente.

Il est hors de doute que ce produit ne serait d'aucune valeur pour le filage, mais il est possible qu'il puisse servir comme bourre dans l'ameublement.

On peut voir par ce résumé qu'à l'heure actuel, la culture du coton n'a pas encore dépassé, au Transvaal, l'âge des expériences, mais toutefois l'avenir se présente sous un bon aspect si on pouvait se procurer une main-d'œuvre compétente et suffisamment bon marché. Il est probable qu'on obtiendrait de meilleurs résultats avec les cotons indigènes qu'avec l'introduction de variétés exotiques. Ce qui ne veut pas dire qu'on doit cesser complètement les essais avec ces dernières.

Swaziland

On est en train d'étudier l'aptitude du Swaziland au point de vue de la culture du coton, et on espère que d'ici peu on commencera des plantations sur une échelle commerciale. Il a été déclaré récemment par le *Times of Swaziland* que la *Swaziland Corporation* a établi une station pour des expériences de culture sur l'île de Mawelawela dans la rivière Usutu, et qu'on y fait des essais avec des graines provenant de Sea Island, Upland, Egypte, Inde, Brésil, et des graines indigènes. Un des résultats qu'on cherche à obtenir est l'amélioration des cotons indigènes qui, même à l'état sauvage, ont un beau lustre et une bonne force.

Colonie de Orange River

D'après les renseignements que nous avons pu obtenir, on n'a jamais cultivé le coton dans la Colonie de Orange River, et il est douteux que sa culture y réussisse, A l'heure actuelle le gouvernement local a mis cette question à l'étude.

Colonie du Cap

Les renseignements suivants relatifs à l'avenir de la culture du coton au Cap ont été fournis à l'*Imperial Institute*, par le ministère de l'Agriculture du Cap.

On a fait de nombreuses tentatives pour établir la culture du coton dans la Colonie du Cap, mais sans succès. Le climat est trop sec et trop susceptible de changement hygrométrique brusque pour les espèces fines du coton, mais il serait convenable pour les espèces à poils courts, dans le genre de ceux de l'Inde. Néanmoins, la culture commerciale du coton est pour le moment complètement impossible dans la colonie, pour deux raisons, savoir le manque et la chèreté de la main-d'œuvre et le manque de transport bon marché pour l'Europe;

Natal

Il y a environ trente ans on a cultivé le coton au Natal et des envois de ce produit ont été vendus sur le marché de Liverpool au même prix que les meilleurs échantillons de coton Amercan Upland. On a montré à l'Exposition de l'Inde et des Colonies, en 1886, des échantillons intitulés « Coton de Sea Island, cultivés au Natal », et on les déclara de bonne qualité.

A l'heure actuelle, il n'y a pas d'industrie cotonnière au Natal, mais on y fait des expériences, et le Gouvernement offre des terres provisoires pour faire des essais. Des plantations d'essai sont faites par un syndicat de planteurs et par des colons individuellement.

Deux échantillons de coton et quelques spécimens de la plante ont été adressés à l'*Imperial Institute*, en 1904, par l'agent général du Natal, avec prière de faire un rapport sur l'identité de la plante et sur la valeur du coton.

Les spécimens botaniques furent envoyés au *Royal Botanical Gardens*, à Kew, où la plante fut reconnue comme étant le *Gossypium Brasiliense* ou coton en rognon du commerce.

Les échantillons de coton furent examiné par la Section scientifique et technique de l'*Imperial Institute*, et des spécimens du coton soigneusement séparés de la graine, furent soumis aux commissionnaires pour être évalués au point de vue commercial.

L'échantillon n° 1 est étiqueté : « Echantillon de coton cultivé à Mount-Vernon, Hillarys, envoyé par W. W. Cato ».

Cet échantillon consistait en environ 3 onces de coton non égrené. Les graines étaient attachées les unes aux autres en groupes d'un oval plutôt long (c'est cet aspect qui lui fait donner le nom de coton en rognons) et de couleur brun foncé. La surface des graines était généralement lisse, mais dans certains cas, était recouverte plus ou moins, avec des poils courts, verts ou brun verdâtre.

Le coton était presque blanc avec des taches occasionnelles de couleur brune. Il était plutôt rude au toucher, ondulé, de bonne force, de longueur quelque peu irrégulière, variant de 1,0 à 1,4 inche de longueur. Les courtiers déclarèrent que la fibre ressemblait au coton péruvien grossier, et valait, égrené, environ 5,80 pence la livre (29 octobre 1904).

L'échantillon n° 2 est étiqueté : « Echantillon de coton cultivé à Hillarys, envoyé par W. W. Cato ».

Cet échantillon consistait en environ 3 onces de coton non égrené. Les graines ne tenaient pas autant les unes aux autres que dans l'échantillon n° 1, mais toutefois marquaient une certaine adhérence; elles étaient noires et un peu flasques.

Le coton était d'un brun pâle en grande partie, mais une petite quantité était blanche. La fibre était réellement douce au toucher, ondulée, solide, et de 1,2 à 1,4 inche de long. Les courtiers ont déclaré que ce produit était semblable au coton brésilien ou grossier péruvien, et que, égrené, il vaudrait environ 5,90 pence par livre (29 octobre 1904).

Il est évident, d'après ces rapports, que ces cotons

sont de bonne qualité et, cultivés, seraient sans doute d'un bon rapport. Les produits ont une valeur supérieure au « Moyen Américain », lequel, à la date ou les évaluations précédentes ont été faites, était coté sur le marché de Liverpool à 5,30 pence la livre.

MANUFACTURE DE CIMENT
EN ROUMANIE

(*Journal of the society of chemical Industry*, **1905** vol. XXIV, p. 820)

Il existe deux manufactures de ciment en Roumanie une à Braïla et l'autre à Cernavoda. La première a produit 10500 tonnes dont 1150 tonnes furent envoyées en Egypte, 550 en Bulgarie et 10 tonnes en Grèce. Le reste fut envoyé dans le pays. La raison sociale est « Fabrica de cement Portland, Braïla ». A Cernavoda il existe la Société anonyme des ciments de Portland de l'Europe Orientale, dont le siège social est à Anvers. L'année dernière cette société a envoyé 250 tonnes de ciment en Turquie viâ Constanza.

DÉCISION DE LA DOUANE
DES ÉTATS-UNIS RELATIVE AUX BRIQUES DE MAGNÉSIE

(*Jonrnal of the soc. of chem. industry*, **1905** vol. XXIV p. 820)

Le « Treasury Departement » à fait appel auprès de la cour d'appel de la décision du bureau général des experts du 7 juin 1905 qui considérait les briques faites avec de la magnésie, comme briques réfractaires et devant par conséquent payer 1 dollar 25 cts (6,25) par tonne en vertu du paragraphe 87 du tarif. Le « Treasury Departement considère la question comme importante et maintient qu'on doit faire payer un droit de 25 % ad valorem.

DÉCOUVERTE DE PHOSPHATES
AU JAPON

(*Journal of the society of Chemical industry*, **1905** vol. XXIV, p. 991).

Le rapport de Juillet de la Chambre de commerce de Yokohama annonce la découverte d'un riche dépôt de phosphates à Hannoma, Nomao Bay, Province de Noto. Un marchand d'Osaka a obtenu une concession couvrant un espace 3000000 de tsubo (le tsubo = environ 3,2 mètres carrés). Le dépot s'étend sous la mer en une couche de 30 pieds (9 mètres). Le concessionnaire à l'intention d'établir une usine à Nanao pour fabriquer des engrais phosphorés.

CHARGE EXCESSIVE DE LA SOIE

(*Journal of the society of chemical industry*, **1905** vol. XXIV, p. 909)

Le gouvernement Japonais a adopté des mesures sévères contre la continuation de la charge excessive de la soie et a récemment donné des ordres à ce sujet, surtout en ce qui concerne l'étoffe de soie connu sous le nom de « habutai », dont on exporte de grandes quantités du Japon. Les ordres sont les suivants :

« Le poids de l'habutaï destiné à l'exportation ne doit pas être augmenté en l'humidifiant.

Dans sa fabrication on ne doit employer ni magnésium, ni sel, ni sucre. Le ministre de l'agriculture est autorisé à ajouter d'autres matières à cette liste de prohibition. Les marchandises dans la fabrication desquelles ces ordres n'auraient pas été observées, ne pourront être ni vendues ni transmises ni exportées. Le fabricant doit attacher à chaque pièce une étiquette portant : le nom du fabricant, le lieu et la date de fabrication comprenant le jour, le mois et l'année, ainsi que le numéro de la pièce. Chaque fabricant doit tenir un registre sur lequel doit être inscrit chaque pièce livrée donnant le jour, le mois et l'année de la livraison, le numéro de la pièce et le poids de l'habutai non terminé ; il doit inscrire le jour, mois et année de la terminaison de l'habitai, le poids de l'habitai terminé et le poids de la marchandise mise en vente. Chaque registre devra être gardé encore un an après la dernière entrée.

Les firmes qui s'occupent de l'exportation de l'habutai sont invitées à tenir leur registres à la disposition des agents pour ce désignés. Quiconque n'observera pas ces réglements ou fera de fausses déclarations dans ses livres sera puni d'une amende d'au moins 25 yens (63,75 fr). Chaque fabricant sera responsable des actes de ses employés.

HUILE D'OLIVE
A MALAGA (ESPAGNE).

(*Journal of the society of chem. industry*, **1905**, vol. XXIV, p. 910)

La quantité d'huile d'olive expédiée de Malaga en 1904 est plus grande que toutes celles envoyées chaque année depuis 1898. Cela doit être attribué à ce que les récoltes des pays produisant de l'huile ont été mauvaises sauf pour l'Espagne où la récolte fut bonne tant pour la qualité que pour la quantité. L'huile expédiée par ce port est employée surtout pour des usages manufacturiers. Ce port envoie à l'Angleterre, à tous les pays d'Europe et aux Etats-Unis.

Les demandes pour l'huile des résidus (aceité de orujo) d'olive ont augmenté. On obtient cette huile par le traitement du orujo ou résidus des olives après traitement par les procédés ordinaires. On dit que l'huile obtenue par ce procédé est supérieure à celle

envoyée jusqu'à présent sur le marché, étant presque neutre et exempte d'odeur sulfureuse.

L'huile qui est employée surtout dans la fabrication des savons a son débouché principal aux Etats-Unis qui à lui seul en consomme autant que trois fois la production de toute l'Andalousie. L'Allemagne en consomme aussi de grandes quantités. Mais on en expédie peu en Angleterre où on semble préférer d'autres matières grasses pour la fabrication des savons.

INTERDICTION DE L'INTRODUCTION DU BEURRE DE NOIX DE COCO EN ROUMANIE

Une circulaire de la direction générale des douanes en date du 2 juin a interdit l'entrée des graisses et beurres à base de coco que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *Ralmine*, *Végétaline*, *Cocotine*, *Nucoline*, *Porvéol*, etc. en se basant sur l'article 103 du réglement sanitaire concernant les aliments et les boissons. (*Oester. Chem. Zeit.*, **1905**, 379).

Le Laboratoire Municipal de Paris soutiendra-t-il encore que la fraude à l'aide du beurre de coco soit un mythe pour le lait à cause du goût détestable qu'il lui donnerait ? Comment ce goût détestable est-il supportable dans le beurre de vache au point qu'il sert à le frauder dans une proportion telle que la circulaire ci-dessus a été prise ? Soyez logique M. Ch. Girard dans vos communications à la Presse politique.

L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN HOLLANDE

(*Chemische Industrie*, **1905**, 59)

La *Société industrielle hollandaise* a fait il y a peu de temps une enquête sur l'industrie chimique dans les Pays-Bas. Celle-ci se borne à l'obtention du soufre, du salpêtre, de l'acide acétique, du sel marin et de quelques sels, des couleurs minciales, de l'amidon, de la dextrine, du sucre de raisin, de l'huile de lin, des bougies de stéarine, de l'oléine, de la glycérine et du savon, de la colle, de la parfumerie, des superphosphates, des goudrons de houille et de la créosote.

Les usines à gaz ont donné en 1902, 36 863 tonnes de goudron, mais comme la production des produits du goudron de houille (aniline, alizarine, naphtaline, etc.), n'a pris que peu de développement, ce goudron va surtout à l'étranger. L'industrie étrangère, allemande principalement, apporte la soude et le chlorure de chaux, ainsi que les colorants et les produits organiques, les couleurs de houille et les articles pharmaceutiques.

Le rapport de la production chimique néerlandaise à l'introduction étrangère se dégage des chiffres établis pour le district de tissage de Thwenthe au sud-est de la province Overyssel. En 1903 l'industrie nationale produisait pour 320 000 florins dont 247 220 d'amidon, dextrine et fécule alors que l'industrie étrangère importait pour 421 696 florins de produits dont 232 181 pour les couleurs.

L'avenir de l'industrie chimique aux Pays-Bas est restreint par suite d'abord du manque de matières fondamentales comme le charbon de terre, le lignite, le sel, la potasse, le cuivre et le plomb, les pyrites, la blende, en outre les chimistes hollandais n'ont pas une aussi grande expérience de l'industrie que dans les autres pays. Il manque en Hollande un enseignement technique élémentaire assurant la formation de contre-maitres. Aux Pays-Bas par suite de la concurrence anglaise, belge et allemande les prix des produits chimiques sont très réduits.

LE KAOLIN D'IFO

(*Chemiker Zeitung*, **1904**, 312)

Ce dépôt argileux kaolinique a une épaisseur d'environ 30 mètres et doit renfermer environ 6 000 000 de mètres cubes. Au dessus de la couche de kaolin se trouve du sable, ayant une épaisseur de 2 à 4 mètres, puis du calcaire sur une hauteur de 10 à 12 mètres et enfin au-dessus 4 à 6 mètres d'une roche de formation calcaire. Le calcaire est riche en acide phosphorique de sorte qu'il est utilisable en agriculture. Le sable forme une matière réfractaire utilisable avec le kaolin pour fabriquer des produits réfractaires.

La partie supérieure du gisement renferme une substance si pure, que ce kaolin est comparable à celui de Zettlitz pour ses qualités réfractaires.

L'analyse lui donne comme composition :

	Ifö	Zettlitz
Silice.	44,67	46,37
Alumine	38,87	38,56
Oxyde de fer	1,32	0,13
Magnésie	0,04	—
Alcalis	0,77	1,06
Perte au rouge	14,94	12,73

La plasticité est aussi bonne : la fusibilité serait de 1830° (le quartz fondant à 1850°).

L'INDUSTRIE MINIÈRE EN BOLIVIE

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, **1905**, 1275)

Voici donnée en livres sterling de valeur de l'exploitation pendant quelques années.

	Or	Argent	Etain	Cuivre	Autres minéraux	Valeur totale
1894	17 500	1 546 688	88 407	133 152	29 053	1 814 800
1897	28 500	1 318 327	248 875	141 667	41 354	1 748 663
1900	21 666	1 213 621	714 961	85 419	85 139	2 160 800
1902	25 000	980 753	731 891	171 626	68 897	1 978 167
1903	29 166	818 013	937 595	150 104	60 034	1 994 912

De cette exposition ce qui se dégage le plus est l'énorme accroissement de l'étain et la diminution de l'argent. Les autres minéraux consistent surtout en bismuth.

…ne loi autorisant l'introduction en franchise de machines et d'appareils de toute sorte.

Pour donner de l'essor à cette industrie il faudrait une loi autorisant l'introduction en franchise de machines et d'appareils de toute sorte.

EXPORTATION BRÉSILIENNE EN 1904

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, 1274)

L'exportation a atteint la valeur totale de 29413558 livres sterlings alors qu'en 1903 elle n'était que de 36883175 livres sterling, soit un accroissement de 2530350 livres sterling. Voici comment se décomposent les articles qui peuvent intéresser nos lecteurs :

	Quantités 1903		Quantités 1904	
Caoutchouc	31 712 288	kilog.	31 863 491	kilog.
Peaux	30 636 175	»	35 847 320	»
Cacao	20 899 648	»	23 160 028	»
Or en barres	4 322 043	gr.	3 871 426	gr.
Minerais de manganèse	161 926	tonnes	204 260	tonnes
Pierres précieuses	—	kilog.	—	kilog.
Cire de Carnauba	1 925 955	»	1 955 546	»
Sables monazités	3 299 460	»	4 860 390	»
Coton	35 535 072	»	26 600 538	»
Sucre	21 888 998	»	7 861 450	»
Extraits de viande	389 951	»	278 273	»

	Valeur 1903		Valeur 1904	
Caoutchouc	9 733 041	dollars	11 219 393	dollars
Peaux	1 820 481	»	2 382 256	»
Cacao	1 012 224	»	1 095 535	»
Or en barres	468 591	»	418 309	»
Minerai de manganèse	248 016	»	306 799	»
Sables monazités	74 129	»	108 825	»
Pierres précieuses	113 582	»	65 958	»
Cire de Carnauba	131 906	»	204 227	»
Coton	116 707	»	89 044	»
Sucre	198 540	»	93 488	»
Extraits de viande	30 177	»	23 977	»

Afin de favoriser l'agronomie et les industries qui s'y rattachent le législateur de l'état brésilien d'Alagoa a voté une loi accordant des primes. Parmi celles-ci une prime de 2000 milréis est donnée au planteur qui aura le premier en exploitation 6000 arbres à cacao portant des fruits ; 3 primes de 1000 reis seront décernées aux planteurs venant ensuite avec 3000 arbres.

Celui qui aura le premier produit 6000 litres de vin en un an et l'aura exporté touchera 5000 milreis ; la production et l'exportation de 2500 litres auront droit à 2000 milreis.

La fabrique de sucre qui à la fin de 1907 aura exporté 11 et demie % du sucre aura une prime de 2000 milreis. Le planteur ayant cultivé pendant 3 ans 10 hectares donnant 18 % de sucre recevra 3000 milreis. Une plantation de 12 hectares donnant 120 tonnes à l'hectare donnera droit à une prime de 2000 milréis.

D'autres primes ont été également votées concernant le tabac, les fruits, etc.

L'AMBRE A SAINT-DOMINGUE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, 127)

Le gisement se trouve dans la province de San-Jago à la hauteur de 1800 pieds, au voisinage du sommet d'un monticule connu sous le nom de Palo Anemado, à la source de la rivière Licey, un petit affluent du Miguel Sanchez. L'ambre est en petits blocs brisés ovales ayant depuis un pouce de diamètre jusqu'à la grosseur du poing. Sa couleur varie du jaune au brun. Une société américaine se serait fondée pour l'exploitation de cet ambre.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

CHIMISTE, 40 ans, 15 ans de pratique industrielle, connaissant Huilerie, Savonnerie, Stéarinerie et Epuration des Corps gras, Pétroles et Hydrocarbures, cherche situation en France ou à l'Etranger.
Références de premier ordre.
Ecrire : M. F. D. Bureau du Journal.

UN CHIMISTE ayant fait son doctorat à Rome et connaissant particulièrement la chimie agricole et celle des essences, cherche une place.
S'adresser à M. Ernest PLATE, à Bari (Italie).

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Docteur ès-sciences, ex-chef d'Usine, cherche engagement.
Offres au Journal E. S. 9.

INGÉNIEUR, dirigeant installations d'usines, levers de plans, cherche place.
Offres au Journal L. E.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur et Chef de Fabrications et de Laboratoire dans plusieurs branches de la Grosse Industrie Chimique, Acide Sulfurique, Nitrique, Sulfates Métalliques, Engrais Chimiques, Savonnerie, Distillation du Bois et Dérivés, Résines, Térébenthines et traitement de ses sous-produits, etc., etc., très au courant des installations d'Usines et application électrique, force lumière électro-métallurgie. Cherche situation analogue.
A. S. V., 63, Bureau du Journal.

La SOCIÉTÉ SCULPTRIX C° L[d], à Naples, Via Municipio, 18, désire se mettre en rapport avec des industriels intéressés pour l'exploitation industrielle ou pour la vente de son brevet français N° 310915, concernant « MACHINE pour la REPRODUCTION MULTIPLE D'ŒUVRES D'ART PLASTIQUES ». On peut voir des objets en marbre, qui sont faits avec la Machine brevetée, et même des photographies de la Machine.
Pour renseignements, s'adresser à la SOCIÉTÉ SCULPTRIX C° L[d], à Naples, Via Municipio, 18, ou à M. SCHMEHLIK, Ingénieur-Conseil, à Berlin, Lankwitzstrasse, 2.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

DECEMBRE 1905

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMERO DE NOVEMBRE 1905

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Traitement de l'artério-sclérose ; par le Prof. E. Romberg.

Bactériologie :

Deux cas de pleurésie médiastine, l'une purulente, l'autre gangréneuse, traités et guéris par la thoracotomie ; par M. Fernet. — J. Tauber : Stries cutanées après la fièvre typhoïde. — W. Coleman : Fièvre typhoïde et infections paratyphoïdes.

Bactériologie :

Mouches et choléra ; par A. Chantemesse et F. Bores. — Prochnik : Vibrions du choléra sans symptômes morbides.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1905

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

INDUSTRIE DU PÉTROLE
EN ROUMANIE

(*Board of trade*, **1905**, p. 112)

Le ministre d'Angleterré à Bucharest (Sir J. G. Kennedy) résume dans une dépêche le rapport de l'association des fabricants et manufacturiers de pétrole qui a été lu a leur assemblée générale de décembre 1904.

Ce rapport s'occupe d'abord des réservoirs construits par le gouvernement au port de Constanza. Ils promettent d'exercer une heureuse influence sur l'exportation du pétrole. On propose de porter le nombre de ces réservoirs à 20, chacun devant contenir 4 000 tonnes. Mais l'Association, mentionnée plus haut conseille de placer certains de ces réservoirs dans l'intérieur du pays, aux environs des endroits et des stations où on produit du pétrole.

Le directeur des chemins de fer de l'Etat a aussi obtenu des principales raffineries de pétrole un certain stock de résidus pour employer sur ses locomotives qui seront bientôt toutes munies d'un appareil pour brûler ce combustible. Et non seulement les locomotives, mais aussi les vaisseaux de la flottille roumaine et la marine marchande ont adoptés ce système.

Sur la demande du gouvernement, tous les autres services de l'état dans les provinces et dans les communes emploient du pétrole roumain, évitant ainsi les grandes sommes qu'il fallait dépenser jusqu'à présent, pour acheter des charbons étrangers. Le ministre a déjà fait allusion à ce fait dans son discours à la chambre des Députés à la dernière session : « Nous avons la certitude que, dans peu de temps, l'importation du combustible étranger sera réduite à un chiffre insignifiant.

Un autre facteur important pour l'industrie du pétrole est la réalisation de la fondation d'une école pour former les foreurs de puits. L'importante compagnie de pétrole « Steana Romana » à déjà souscrit pour cet institution une somme de 240 £ (6 000 fr.).

Il est intéressant de remarquer que la proposition d'utiliser les résidus de pétrole comme combustible aura comme conséquence d'arrêter le déboisement rapide et dans certains cas la dénudation désordonnée des forêts roumaines. En outre le bois employé jusqu'à présent comme chauffage, sera maintenant employé comme bois de construction soit comme exportation.

Il a semblé également utile d'encourager les classes rurales à se servir de ce produit national, aussi a-t-on proposé dans ce but de vendre de petites lampes au prix le meilleur marché possible pour familiariser les paysans avec l'emploi du pétrole dans leurs chaumières. On créerait aussi de petits réservoirs à certains centres où on pourrait leur fournir le pétrole à très bon compte.

Concurremment avec son rapport, le ministre d'Angleterre a envoyé une carte complète des districts pétrolifères de Roumanie ainsi qu'une traduction d'un rapport publié en octobre dernier sous la direction de l'ingénieur en chef du district de Prahova, qui donne une étude détaillée de la question du pétrole en Roumanie ainsi que de ses caractéristiques physiques et techniques.

INDUSTRIE MINIÈRE
EN SUÈDE

(*Board of Trade journal*, **1904**, p. 396).

Les statistiques qui suivent concernant l'industrie minière en Suède pendant l'année 1903 sont prises dans un mémoire envoyé par la légation Anglaise de Stockolm. Elles proviennent d'un rapport du Board of Trade suédois.

La quantité et la valeur des minerais extraits pendant l'année 1903 sont les suivantes. Nous donnons les chiffres de 1902 également pour qu'on puisse comparer.

	Qnantité en tonnes		Valeur en couronnes	
	1902	**1903**	**1902**	**1903**
Minerai de fer . . .	2 896 616	3 677 841	14 368 806	16 626 381
» d'argent et d'or	9 378	9 792	165 688	191 005
Minerai de cuivre .	30 095	36 687	320 841	331 725
» de zinc . . .	48 783	62 927	1 712 869	2 233 681
» de manganèse.	3 850	2 244	54 959	36 550
Pyrites de fer . . .	—	7 793	—	46 000

Les principaux produits de fer donnent les résultats suivants pour 1003.

	Quantité	Valeur
Fontes	506 825	34 024 488
Loupes non soudées	192 342	20 748 316
Métal Bessmer	84 229	8 012 100
Métal « Martin »	232 878	24 996 268
Métal de creuset en lingot	1 105	354 875
Barres de fer et d'acier	178 538	25 879 451
Bandes et tiges d'acier et de fer . .	74 323	11 386 234
Tiges de fil de fer	31 805	4 652 126
Tubes d'acier (non terminés) . . .	24 959	4 542 381
Tole de fer forte.	14 027	2 157 407

En 1903 on a extrait 320 390 tonnes de charbon au lieu de 304 733 en 1902. Les dépôts d'argile réfractaire qui sont exploités concurremment avec l'extraction du charbon, ont produit en 1903 le chiffre de 172 718 tonnes d'argile ce qui dépasse celui de 1902 de 11 406 tonnes.

Note. — 1 krone = 1 sh. 1 1/3 penny = 1 fr. 39 c.

ESSAI DE CULTURE DE COTON
A JAVA

(*Journal of the society of arts* LIII, **1905**, p. 1001)

Dans le courant de l'année 1903 la Mercantile Société d'Amsterdam importa et planta dans une propriété sur des terres hautes près Malang Java Est, des graines de coton d'Egypte première qualité. Sur

l'avis d'un expert en culture cotonnière les graines furent plantées, séparées par une distance de six inches (15 centimètres) et a raison de trois graines par trou. Toutefois cette distance parut trop grande. On maintint la terre propre, bien nettoyée et exempte d'herbes; au bout de peu de temps les plantes commencèrent à pousser. Quand les plantes commençèrent à avoir des feuilles, on les transplanta. Les plans vinrent bien et les résultats donnés par chaque plant furent très satisfaisants, mais quand on fit la récolte en octobre quelque huit ou neuf mois après l'ensemencement, on s'aperçut que 2 000 plants par « bahoc (1,75 acre) était un nombre insuffisant. Le rendement moyen fut de un picul (136 livres anglaises = 61,688 kilog.) de beau coton nettoyé et environ 2 piculs de graines par « bahoc ». Dans une autre propriété près de Malang le rendement a été un peu meilleur — 204 livres (91,625 kil.) de coton et 408 livres (183,250 kil.) de graines par « bahoc ». Le coton a été nettoyé par une machine à main brevetée donnant de 4,2 à 5,5 livres 1,90 kil. à 2,47 kil.) à l'heure de coton nettoyé.

La qualité de coton est aussi bonne qu'on peut le désirer. La soie est fine et longue et on en a déjà expédié aux Pays-bas. Suivant le consul américain à Batavia, le coton indigène Kapeodjawa est expédié presque exclusivement dans l'Est à l'état de coton brut non égrené. Ses soies sont très courtes; il est par conséquent mauvais pour le tissage, il en résulte qu'il a peu de valeur. On l'emploie surtout dans l'ameublement. Mêmes dans les circonstances les plus favorables, un européen cultivant le coton indigène ne ferait pas ses frais, le rendement étant d'environ 3 £ par acre (4 046 mètres carrés).

En conséquence les planteurs européens décidèrent d'essayer d'autres espèces dans l'espoir de voir leurs essais réussir. Les essais furent continués en 1904 et bien qu'on n'ait pas encore fait de rapport on peut compter qu'ils surpasseront ceux de 1903. Le sol a été bien travaillé et on a adopté un mode de culture plus intensif que l'année précédente. A Java on considère février comme la meilleure époque pour semer les graines et généralement on fait la récolte en octobre et novembre. Les jeunes plantes ont le bénéfice de la pluie et la récolte a lieu avant les pluies suivantes ce qui est absolument nécessaire, étant donné que les bourgeons sont détruits par les fortes pluies. En outre de la machine à main à égrener employée en 1903, on a commandé pour la récolte de 1904 une machine brevetée à double effet. Cette machine peut donner 40 livres à l'heure et est de un cheval vapeur et demi. On a des ennuis avec les chenilles surtout pendant la saison des pluies, mais pendant la sécheresse fin mars à fin octobre, il n'y a pas grande difficulté à se défendre contre cette plaie bien que cela occasionne une surveillance incessante. On a vérifié le fait que le coton ne pousse pas bien dans un sol humide et qu'il pousse mieux dans un terrain ayant déjà servi pendant une saison au p us à la culture du coton que dans un sol vierge.

Il parait que le gouvernement des Indes Néerlandaises a essayé, pendant un certain nombre d'années, d'encourager les indigènes des différents districts de Java à cultiver le coton à longues soies, mais sans succès. Le Docteur Tromps de Haas, autrefois attaché au Jardin botanique de Buitenzorg, à écrit des articles sur la culture du coton à Java dans lesquels il déclare que l'insuccès provient du climat et des maladies. D'autres pensent que la réussite de la culture du coton à Java n'est qu'une question de temps. Une maison de fileurs bien connu de Gronau a pris à l'essai une certaine quantité de coton de Java, et a parait-il fourni sur lui le rapport suivant :

— « Le coton de Java que nous avons eu en main est d'une magnifique qualité et on ne le distingue pas du produit de Delta surtout au point de vue de la couleur. La soie est assez régulière et la filure peut être employée pour les numéros 40, 45 et au plus 50 et pour des qualités exceptionnelles. La culture de cette sorte de coton pourrait être rémunératrice. Les échantillons qu'on nous a envoyés n'ont pas été peignés bien qu'ils paraissent l'avoir été. » En outre des quelques essais faits durant l'année passée avec des « Géorgie longues soie » importés, on devait faire des expériences près de Malang et les variétés suivantes avaient été importées : — Mil Afifi, Abassi, et Yanovitch, venant d'Egypte; Géorgie longue soie, Shine courte soie, King courte soie venant des Etats-Unis. Les quatres premiers sont des longues soies et les deux derniers des soies moyennes. On les planta dans un terrain d'environ 70 acres et bientôt les plantes sortirent de terre et donnèrent de beaux arbustes. Bientôt apparurent les premiers boutons, les plantes étant toujours magnifiques. A ce moment on avait bon espoir mais les pluies se mirent à tomber sans discontinuer et naturellement les arbustes qui promettaient si bien furent privés de leurs boutons et il ne resta bientôt bientôt plus que les tiges. Quelques arbustes essayèrent bien de refleurir une seconde fois mais ils furent alors attaquées par de petits escarbots et alors tous moururent au bout de quelques temps.

LE PÉTROLE AU CAUCASE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, 1639 et 1720.)

L'industrie du naphte à Bakou se trouve en ce moment dans une situation critique. Les événements récents : grève des ouvriers, incendies et désordres de toutes sortes n'ont pu rester sans contre-coup sur la production du naphte. Dans ces dernières années on a extrait en millions de quintaux :

1900	1901	1902	1903	1904
49,2	54,9	52,2	48,8	50,35

En décembre dernier, l'exploitation avait considérablement diminué. La production de décembre n'était que de 1,95 million de quintaux contre 4,95 en novembre. Dans les six premiers mois de 1905, la diminution s'est fait également sentir, 44,2 contre 50,1

en 1904 dans la même période. Naturellement que ceci a provoqué une élévation importante du prix du naphte qui fut coté en un clin d'œil 20,5 et 21,5 kopecks le poud de 16,38 kil.

L'exportation des huiles d'éclairage a diminué de 55 °/₀ sur l'année écoulée. L'union des industriels de Bakou, afin de sauver la situation sur les marchés étrangers et élever l'exportation, a demandé une audience au ministre des finances pour obtenir une diminution des tarifs de chemins de fer et payer au lieu de 19 kopecks par poud sur le parcours Bakou-Batoum seulement 16 kopecks. On n'a pris encore aucune décision dans ce sens. Si satisfaction est donnée aux industriels, on se demande comment ils pourront arriver au but désiré d'assurer aux naphtes russes une position assurée, car d'autres facteurs sont actuellement en jeu.

La production limitée et le prix élevé du naphte ont eu comme conséquence de faire monter les résidus. Les armateurs du Volga ainsi que les propriétaires d'usines de la région du Volga qui utilisent des combustibles liquides, sont placés dans une situation douteuse. Voici ce que sont devenus les prix en ce moment par poud et en kopecks : Bakou 21-23, Astrakan 26-27, Nijni-Novgorod 30-32. Jusqu'ici les prix les plus hauts atteints à Bakou avaient été de 17-19 kopecks en 1900-1901, puis il y avait eu descente à 7 et 5 1/2 kopecks. Des entreprises de navigation, des comités financiers des villes situées sur le Volga ont fait des tentatives vis-à-vis du ministère des finances pour arriver à dénouer cette crise. Leur programme comprend de nouvelles conditions pour les domaines de la couronne naphtifères et un projet de substitution du charbon au naphte pour le chauffage dans les chemins de fer. Pour faciliter ceci on accorderait des facilités de transport aux charbons russes. Certains chemins de fer du Volga ont du reste commencé à chauffer au charbon; leur exemple sera suivi par les fabriques de Moscou si les prix ne s'abaissent pas.

Les désordres actuels n'ont pas pu faciliter la solution de la crise. D'autre part la transformation opérée par de grands consommateurs : bateaux, chemins de fer, industrie, du combustible liquide en combustible solide n'est pas pour améliorer la question. La substitution du charbon au naphte n'est pas possible pour tous les chemins de fer et l'économie possible ne serait que de 800 000 à 1000 000 de quintaux, ce qui produirait peu d'effet. Pour la navigation une pareille transformation est considérée comme difficile à effectuer. Les industriels ne sont malheureusement pas assurés d'un envoi de coke en quantité suffisante et dans les conditions convenables de rapidité. Les chemins de fer ne peuvent fournir le combustible dans les délais voulus, par suite de manque de wagons. En outre, on a autorisé l'entrée en franchise de charbons étrangers. Les événements sanglants d'août ont de plus apporté de nouveaux éléments de retard dans l'issue du conflit.

Il est encore difficile d'évaluer les pertes subies par l'industrie dans l'émeute ; le bureau de statistique des industriels les estime à 27 millions de roubles. Le dommage est considérable sans arriver toutefois à l'anéantissement de l'industrie de Bakou comme on l'avait écrit. Les dommages causés aux puits sont énormes, mais ils sont réparables par des sociétés puissantes. Voici un tableau donnant une idée de l'étendue du dommage.

	Puits établis	Puits restant	Pour cent	Puits brûlés
Balachany . . .	625	200	32	425
Stabuntschi . . .	522	206	33	316
Romany.	186	102	35	84
Bibi-Eibat	179	72	40	107

Un puits coûte en moyenne 75 000 roubles d'établissement. Comme on est admis à supposer que les trous de forage n'ont pas souffert, les dommages matériels se réduisent à 10 000 roubles pour les machines et appareils. Les puits brûlés — environ au nombre de 2000 — ne représentent du reste qu'une somme moins élevée qu'on ne le croirait car plusieurs d'entre eux étaient abandonnés.

Le contre-coup est, quoique indirect, beaucoup plus sensible que les dégâts matériels. La production du naphte ayant été très restreinte, toute la Russie se trouve atteinte.

MINERAI DE FER EN DALMATIE

(*Stahl und Eisen*, **1905**, 742.)

La forge de Kotlenice est éloignée de 29 kilomètres de Spalats ; elle embrasse une superficie de 105 mètres carrés. Les minerais contiennent 58 °/₀ de fer et 0,29 de phosphore. L'étendue du dépôt total est de 25 kilomètres de longueur et 12 kilomètres de largeur ; dans cet espace se trouvent plusieurs dépôts. L'épaisseur varie de 0,30 à 2,70 m. Jusqu'ici on a exploité 40 000 tonnes et 500 tonnes ont été envoyées comme échantillons d'expérience aux hauts fourneaux et forges de la *Krauvische Aktiengesellschaft* de Servola ; les essais ont été satisfaisants. Au pied du Mosor, où se trouve Kotlenice, on a creusé un puits. Après son achèvement on installera un chemin de fer de montagne pour relier Kotlenice à Dugopolje, station du chemin de fer Sinj-Spalats. En attendant l'achèvement de cette ligne, on fait le transport du minerai par convois jusqu'à Dugopolje.

L'INDUSTRIE DU FER DANS L'INDE

(*Stahl und Eisen*, **1905**, 799.)

J. N. Tata, un riche industriel hindou, avait formé le plan il y a quelques années de créer et faire vivre une industrie nationale en utilisant le charbon et le minerai de fer indigène. Tata mourut pendant l'étude du projet. Ses fils ont poursuivi l'idée paternelle et, d'après un rapport du consul américain de Bombay, ils se proposeraient de créer une société avec un ca-

pital de 6 480 000 £ dans le but d'établir des hauts-fourneaux, aciéries et laminoirs et d'exploiter des mines. On pense que le besoin de renouvellement des voies des chemins de fer de l'Inde et l'établissement d'autres lignes ainsi que la construction fourniront un débouché pour cette nouvelle industrie hindoue.

LES MINES ET LA MÉTALLURGIE EN BOSNIE ET HERZÉGOVINE EN 1904

(*Stahl und Eisen*, **1905**, 199.)

Voici en tonnes les résultats de l'exploitation :

1° *Minerais*	
Cuivre gris	640
Oxyde de fer	137 540
Chromite	278
Pyrite	10 420
Pyrolusite	1 114
Charbon	483 617
2° *Produits*	
Mercure	4
Cuivre	55
Cuivre martelé	59
Fer brut	47 678
Fonte	3 211
Tole	19 622
Fer Martin en blocs	24 111

Ces travaux ont occupé :

Mines de charbon	1 371 ouvriers
Mines de fer	344 »
Autres mines	1 013 »
Forges	1 013 »
Usines métallurgiques de cuivre et mercure	30 »
Autres exploitations	3 000 »

A Vares, sur les 137 050 tonnes de minerai de fer retiré, 93 200 ont été traitées dans les hauts-fourneaux du pays et 42 984 tonnes ont été expédiées via Bosnie, Brod et Metkovic. Les ouvriers employés sont au nombre de 321, touchant en moyenne 2,33 couronnes. Les deux hauts-fourneaux ont donné 47 953 tonnes de fer brut, comprenant 31 882 tonnes de fer, 13 775 tonnes de fer fondu et 1935 tonnes de ferromanganèse. La fonderie a livré 3 211 tonnes de produits achevés.

L'ACIDE AZOTIQUE EN NORVÈGE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, 1671.)

La *Norsk elecktrochemisk Selskab* va utiliser les 220 000 chevaux que donne la chute de Rjukanfor, dont elle est propriétaire, à exploiter le procédé Birkeland-Eyde pour la production de l'acide azotique au moyen de l'azote de l'air. Une usine d'essais de 200 chevaux est déjà en fonctionnement à Notodden, utilisant le courant fourni par la station de Tinfor.

BIBLIOGRAPHIE

Les origines de la statique, par P. Duhem, Correspondant de l'Institut de France, Professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux. Tome Ier, prix : 10 francs. Librairie scientifique A. Hermann.

C'est un ouvrage de maître que nous donne encore aujourd'hui M. Duhem, un des esprits les plus cultivés dont la France s'honore. Maintenu exilé à Bordeaux par la haine de M. Marcelin Berthelot et la complicité de l'ancien directeur de l'enseignement supérieur, M. Liard, M. Duhem n'a d'autres ressources que de publier des ouvrages à côté, son enseignement étant forcément restreint aux trois ou quatre auditeurs que peut lui fournir une Faculté de province. A Paris il aurait facilement répandu un enseignement capable d'être mis en parallèle avec celui de vant'Hoff à Berlin ; mais comme cet enseignement aurait jeté dans le troisième dessous celui du dénommé Berthelot, comme d'un autre côté il avait mis en pleine lumière les erreurs du plagiaire des Hennell, Duffy, Favre, Julius Thomsen, M. Duhem fut maintenu en province où il est encore aujourd'hui. Un membre de l'Académie des sciences nous disait que si M. Duhem était professeur à l'Université de Paris, on le nommerait de suite membre de l'Institut, tellement on a conscience de sa valeur. C'est pour éviter cet hommage rendu à un savant de premier ordre, que M. Marcelin Berthelot a obtenu de la lâcheté de la direction de l'Enseignement supérieur le maintien de M. Duhem dans une Faculté de province. L'ouvrage qu'il nous donne aujourd'hui montre quel souci de la vérité historique il a apporté dans sa rédaction. Un des hommes les plus prodigieux du commencement du XVIe siècle, Léonard de Vinci (1451-1519), devait se rencontrer dans l'historique des origines de la statique, comme il se rencontre dans toutes les branches des connaissances humaines. « Génie sublime, dit Libri, dans les arts, Michel-Ange et Raphaël ne purent éclipser sa gloire ; ses découvertes scientifiques le placent à la tête des savants de son époque. La musique, la science militaire, la mécanique, l'hydraulique, l'astronomie, la géométrie, la physique, l'histoire naturelle, l'anatomie furent perfectionnées par lui. »

De son vivant, Léonard de Vinci n'a rien publié — ce qui le distingue des Berthelot et des Moissan qui inondent les comptes rendus de petites notes, œuvres d'écoliers, sans valeur aucune du reste. C'est dans des carnets qu'il notait ses pensées à peine écloses. — « De ces carnets, beaucoup ont été perdus ; après bien des péripéties, plusieurs ont été sauvés. »

« On ne saurait se défendre, dit M. Duhem, d'une curiosité émue en feuilletant ces notes laissées par Léonard de Vinci ; toutes les pensées, toutes les images qui se sont présentées à l'esprit du grand artiste se retrouvent là, témoignant par leur diversité et leur désordre même, du génie universel qui les a conçues. »

« Dès le milieu du XVIe siècle, les idées les plus

essentielles de Léonard de Vinci touchant la Statique et la Dynamique furent connues de ceux qui s'intéressaient à ces sciences ; dans le pillage auquel furent livrées les notes manuscrites du grand artiste, les géomètres et les mécaniciens firent un ample butin ; sans révéler au public la source de leurs richesses, ils les étalèrent dans leurs écrits ; heureux larcin, qui accrut, il est vrai, d'une façon imméritée la gloire de certains auteurs, mais qui, du moins, exhuma et remit en circulation une partie des trésors amassés par Léonard ! » On voit que ce n'est pas d'aujourd'hui que date le règne des pillards. Lorsque Naudin, dans son historique de la synthèse de l'alcool, dans celui de la fixation de l'azote, et dans son étude de la synthèse des corps gras, aura rendu à leurs légitimes propriétaires leurs découvertures, il n'aura fait que précéder dans une autre branche M. Duhem, qui, à propos des origines de la Statique, s'est livré aux recherches les plus consciencieuses pour en faire un ouvrage de premier ordre, dont l'honnêteté le dispute à la science.

Researches on the Affinities of the Elements and on the Causes of the Chemical Similarity or Dissimilarity of Elements and Compounds, par Geoffrey Martin B. Sc. (Lond.), Now Ready, 165. Net (20 francs). Prospectus on application. With 5 Woodcuts, 14 Tables, and a Large Folding. Plate J. et A. Churchill, 7 Great Marlborough Street, London.

Les forces chimiques, évaluées d'après leur chaleur de combustion, qu'exercent un atome d'hydrogène et un d'oxygène, sont 71 billions de fois plus grandes que les forces d'attraction newtonienne qu'ils exercent l'un sur l'autre. Cette remarque d'Helmholtz nous fera comprendre ce que sera l'affinité des éléments. Dans cet ouvrage plein d'aperçus nouveaux, l'auteur s'est donné la tâche de construire les surfaces d'affinité des éléments. Après avoir parcouru son ouvrage on peut juger à quel énorme travail il a dû se livrer pour nous donner la planche qui accompagne son ouvrage.

C'est en partant d'une surface plane où les éléments sur une ligne verticale sont rangés d'après le système périodique de Mendeléef et sur une ligne horizontale d'après le groupe auquel ils appartiennent qu'il construit une surface d'affinité, en portant normalement à la surface plane et pour chaque élément une longueur proportionnelle à l'attraction qu'il exerce sur un corps simple donné. En sept chapitres pleins de faits et de documents, l'auteur développe sa théorie montrant comment la valeur modifie ces surfaces d'affinité. Les considérations très subtiles dans lesquelles l'auteur est entré sortent du terre à terre des ouvrages français les plus récents. On fait ce qu'on peut, n'est ce pas monsieur Moissan ? Il triomphe parce qu'un auteur américain a donné le nom de *Moissanite* à un siliciure de carbone préparé pour la première fois par Schutzenberger en petite quantité et ultérieurement en grand par Acheson ! A cette époque, Schutzenberger, à la suite de la prise de fait du siliciure de carbone par M. Moissan dans les comptes rendus, écrivit à ce dernier pour lui rappeler sa priorité et lui demander de rectifier. M. Moissan mit la lettre de Schutzenberger dans sa poche, son mouchoir par-dessus et c'est ainsi que nous avons aujourd'hui la moissanite.

Traité de physique, par O. D. Chwolson, Professeur ordinaire à l'Université impériale de Saint-Pétersbourg, traduit sur les éditions russe et allemande par Edouard Davaux, ingénieur de la Marine à Toulon, édition revue et considérablement augmentée par l'auteur, suivie de notes sur la physique théorique, par E. Cosserat, Professeur à la Faculté des sciences de l'Université de Toulouse, et F. Cosserat, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, Ingénieur en chef à la Compagnie des chemins de fer de l'Est. Librairie scientifique A. Hermann, Paris, V^e, 6, rue de la Sorbonne. Quatre tomes grand in-8 paraissant en fascicules avec figures et planches. Tome I, 1er fascicule, introduction, mécanique, méthodes et instruments de mesure, un volume de 407 pages, avec 219 figures ; 1905, 16 francs. Tome II, 1er fascicule, émission et absorption de l'énergie rayonnante, vitesse de propagation, réflexion et réfraction ; un volume de 202 pages, avec 105 figures, 1905, 6 fr.

Avertissement de l'Editeur.

Nous commençons aujourd'hui la publication d'une traduction française du *Traité de physique générale*, en quatre volumes, de M. Chwolson, professeur ordinaire à l'Université impériale de Saint-Pétersbourg. Cet ouvrage a été entrepris, en 1897 ; le premier volume a eu une seconde édition dès 1900. Une traduction allemande a commencé à paraître en 1902, et comprend déjà le troisième volume ; M. le professeur E. Wiedmann, en la présentant, a très vivement attiré l'attention sur le plan nouveau et le point de vue tout à fait moderne de l'auteur. Nous espérons que le Traité de M. Chwolson sera accueilli en France avec la même faveur qu'en Russie et en Allemagne ; l'édition française doit d'ailleurs recevoir de nombreuses et importantes additions, qui la mettront au courant des recherches les plus récentes et augmenteront beaucoup sa valeur.

Nous avons divisé chaque volume en plusieurs fascicules.

Le premier fascicule du tome premier, qui paraît maintenant, contient une introduction générale, les principes fondamentaux de la mécanique et les méthodes et instruments de mesure. Le second fascicule comprendra l'étude des gaz, des liquides et des corps solides ; le troisième renfermera l'acoustique, la préface et la table générale des matières.

Nous publions simultanément le second volume, qui est consacré à l'énergie rayonnante. Le premier fascicule comprend l'étude de l'émission et de l'absorption de l'énergie rayonnante, de sa vitesse de propagation, de la réflexion et de la réfraction. Les

autres fascicules auront pour objet principal la dispersion et les phénomènes qui s'y rattachent, et toute la partie de l'optique qui dépend de la théorie ondulatoire.

Le troisième volume traitera de la chaleur, et le quatrième de l'électricité.

MM. Eugène et François Cosserat, ainsi que le traducteur M. Edouard Davaux, ont bien voulu nous promettre d'ajouter à l'ouvrage plusieurs notes importantes sur la physique théorique. Les notes de MM. Eugène et François Cosserat, en raison de leur étendue, seront placées à la fin de chaque volume, afin de ne pas interrompre l'exposition de l'auteur. Nous donnons néanmoins actuellement la première note, qui est relative à la dynamique du point et du corps invariable.

Paris, 15 novembre 1905.
A. Hermann.

Avant-propos de l'édition allemande.
Par M. le professeur E. Wiedmann d'Erlangen.

Un ami, physicien russe, a attiré mon attention sur le livre de M. O. Chwolson et m'a demandé de trouver un éditeur pour une traduction allemande. J'y ai consenti d'autant plus volontiers qu'une lecture rapide m'avait déjà montré *l'importance de cet ouvrage, tant pour la forme que pour le fond*, impression qui s'est trouvée encore fortifiée par une étude plus complète. Le traité de M. O. Chwolson se fera certainement une place à côté de nos traités allemands actuels, car le savant russe ordonne et expose les matières de la physique d'une manière tout à fait nouvelle, *justifiée à mon avis par les progrès de la science, et qui sera particulièrement utile et suggestive pour tous ceux qui sont familiers avec les questions élémentaires*.

Son étude doit être *très vivement recommandée non seulement aux étudiants en physique, mais aussi à nos professeurs*, qui y trouveront de nombreuses indications bibliographiques, pour les guider dans l'étude approfondie des sujets particuliers.

Du compte-goutte normal et de ses applications dans la pratique pharmaceutique, par P. Yvon, docteur en pharmacie, membre de l'Académie de médecine, directeur pharmaceutique du service de sérothérapie de l'Institut Pasteur. 1 volume in-8 de 120 pages avec figures et tracés dans le texte, 3 francs. Octave Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris, 6e.

Dans cette brochure de 108 pages, l'auteur a commencé par résumer les principaux travaux sur la formation des gouttes en citant tout d'abord celui de O. Réveil, le premier en date. En se servant d'un tube de Mariotte, il a pu déceler l'influence de la variation de pression sur le poids des gouttes ; puis celle de la forme et des dimensions du tube d'écoulement, l'influence de la température et des corps dissous ; ceci l'a amené à indiquer les conditions de construction d'un compte-goutte normal de précision, et celles d'un compte-goutte pratique.

Actualités scientifiques, 1905, par M. Max de Nansouty, 1 volume in-8°, 3 fr. 50, Schleicher frères, éditeurs, Paris, 13, rue des Saints-Pères.

Sous le titre *Actualités scientifiques*, MM. Schleicher frères, éditeurs, viennent de publier un volume de M. de Nansouty réunissant les plus importantes études de science et de vulgarisation relatant les découvertes qui, dans le dernier exercice, ont fait le plus de bruit, telles que le radium, la télégraphie sans fil, etc.

Tous nos abonnés et tous nos lecteurs connaissent et apprécient le talent agréable et spécial de l'éminent collaborateur scientifique du *Temps*. Ils seront heureux, nous en sommes certains, de trouver groupées dans un ordre précis et attrayant ces chroniques documentaires si profondément instructives auxquelles on éprouve si souvent le besoin de se reporter pour connaître l'origine et la valeur exacte de tel ou tel progrès scientifique réalisé.

Dans les neuf chapitres sur lesquels se répartissent les trois cent soixante pages de ce beau volume, M. Max de Nansouty passe en revue : les progrès agricoles, l'hygiène et la médecine, les transports, les choses de la mer, l'automobilisme et ses applications, la mécanique, l'électricité, etc. Il le fait avec ce style si simple et si clair qui lui a valu sa juste réputation et qui met ses ouvrages si fort au dessus des rapsodies soi-disant scientifiques qui n'apprennent pas grand'chose au lecteur tout en le fatiguant beaucoup.

Une légère critique à lui adresser cependant. A la page 45, il écrit ce qui suit : « MM. Berthelot et Vieille, les savants maîtres des explosifs... » Il est un peu violent d'associer M. Marcelin Berthelot à celui qui a doté le pays de la poudre sans fumée sans en retirer aucun bénéfice, et qui dut défendre *unguibus et rostro* sa découverte contre M. Marcelin Berthelot qui essaya là encore de dépouiller un inventeur. C'est aux journalistes compétents comme M. Max de Nansouty qu'il convient de relever les erreurs qu'une réclame savante et continue a répandues dans le public et non de les propager, surtout quand elles doivent contribuer à dissimuler une mauvaise action.

Etude sur l'enseignement technique des industries du cuir en Angleterre, par J. Prévot. Publication du syndicat général des cuirs et peaux de France.

L'enseignement technique, encore à son enfance, mérite d'attirer l'attention des industriels. Dans chaque pays l'on fait des efforts pour sortir de l'enseignement doctrinal et se rapprocher le plus possible d'un enseignement pratique. L'ouvrage de M. Prévost se recommande à la fois à ceux qui s'intéressent à l'industrie du cuir et à ceux qui portent intérêt à l'enseignement technique. Ils y trouveront des renseignements peu connus encore sur les efforts de nos voisins d'outre-Manche et sur les résultats acquis jusqu'à ce jour.

Traité théorique et pratique de métallurgie générale, par L. Babu, Professeur à l'Ecole des Mines, tome II, 1 vol. in-8 grand, de 700 pages, avec 539 figures. Prix 25 francs. Paris, librairie Béranger, 15, rue des Saints-Pères.

Ce volume complète l'ouvrage dont nous avons annoncé précédemment le premier volume. Il est consacré aux combustibles et appareils métallurgiques.

La première partie comprend la description des combustibles : combustibles récents, combustibles solides anciens, combustibles spéciaux, combustibles carbonisés, combustibles gazeux. Cette étude des différentes substances utilisées dans le chauffage des fours est très complète et très détaillée tant au point de vue de l'histoire naturelle et chimique des produits que de la description des appareils utilisés pour leur fabrication.

Dans la deuxième partie nous trouvons une exposition étendue des appareils métallurgiques destinés à la production de la chaleur. Avant d'aborder la description des appareils, l'auteur expose comment l'on peut produire de la chaleur et quels sont les divers genres de foyers. Cette introduction faite il passe en revue les fours et les classe : feux de forge et bas foyers ; tas et stalles ; fours à cuves ; fours à sole proprement dits ; fours de galeries et fours à dôme. Après les fours vient la construction de ces appareils : matières premières des matériaux et établissement d'un four. Les appareils destinés à l'alimentation et au soufflage des fourneaux et les appareils de chauffage du vent forment la matière des deux chapitres suivants. Pour terminer, l'auteur nous entretient des appareils accessoires des fours et de la purification des fumées.

L'ouvrage est accompagné de nombreuses figures dont la plupart sont accompagnées de cotes, ce qui fait de ce traité un livre particulièrement riche en documents précis.

Traité de la gravure sur rouleaux, par Eug. Berthoud, 1 vol. in-8 de 230 pages avec 230 figures. Paris, Librairie Béranger, 15, rue des Saints-Pères, prix 15 francs.

L'impression, qui joue un si grand rôle dans la fabrication de la toile peinte, a fait jusqu'ici l'objet de peu de publications. L'auteur a pensé avec raison qu'un livre écrit sur ce sujet avec clarté et concision ne manquerait pas d'intérêt.

L'auteur, après avoir exposé comment on imprimait un tissu et à quelles méthodes de gravure on avait recours, considère quatre points principaux formant chacun une des divisions de l'ouvrage.

1° L'apprentissage de l'élève graveur qui comprend la description de ses outils ; les calques ; la gravure au burin, au pointeau et à la fraise, à l'eau forte ; le pantographe ; le montage et la mise en travail ; la morsure des rouleaux ; la retouche et le finissage.

2° Les diverses gravures : gravure au poinçon ; à la molette ; acier et son emploi, morsure et hachures, rayures fendues ; dessins à plusieurs tours ; dessins ombrés ; gravure sur plaque d'acier pour molettes, poinçons et ses diverses phases.

3° Les procédés divers : gravures de la plante plate ; fabrication des rouleaux à âme en fonte ; application de la galvanoplastie à la gravure ; photographie sur zinc pour plaques de pantographe ; renforçage de la gravure usée ; procédé Voisard ; procédé Weiss ; trace de figures rectilignes sur molette par la machine à diviser ; multiplication des décalques.

4° Machines et appareils accessoires : projections ; grandissement ; synelcographe ; machine Gaïffe ; machine Witham ; table à rayer et diviser les plaques pour pantographe. Machine à trancher à plusieurs burins ; pantographes.

Cet ouvrage couronné par la société industrielle de Mulhouse est précédé d'un aperçu historique de la question de M. Depierre.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE

MERCURE SCIENTIFIQUE

(Année 1905)

TABLE DES AUTEURS




GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 9086

